

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019752

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-434142
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

24.12.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月26日
Date of Application:

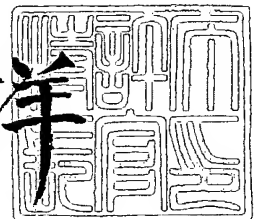
出願番号 特願2003-434142
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-434142]

出願人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2005年 2月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋





【書類名】 特許願
【整理番号】 31-3910
【提出日】 平成15年12月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02B 1/11
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 【氏名】 池田 顕
【特許出願人】
 【識別番号】 000005201
 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100105647
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小栗 昌平
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105474
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 本多 弘徳
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108589
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 市川 利光
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100115107
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高松 猛
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100090343
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 栗宇 百合子
 【電話番号】 03-5561-3990
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 092740
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0003489

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

透明支持体から最も遠くに位置する低屈折率層に、中空シリカ粒子と表面自由エネルギーを低下させる化合物を含むことを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 2】

表面自由エネルギーを低下させる化合物が、シリコン化合物およびフッ素系化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の反射防止フィルム

【請求項 3】

表面自由エネルギーを低下させる化合物がシリコン化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 4】

表面自由エネルギーを低下させる化合物が、分子中にバインダーとの反応性を有する基を少なくとも 1 つ含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 5】

表面自由エネルギーを低下させる化合物が、分子中に活性エネルギー線硬化性の(メタ)アクリロイル基を少なくとも 1 つ含むことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 6】

透明支持体から最も遠くに位置する低屈折率層に、中空シリカ粒子と表面自由エネルギー低下能を有するバインダーを含むことを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 7】

シリコンおよび／またはフルオロアルキル基が低屈折率層の表面に偏析し、低屈折率層の最表面と最表面から 80% 下層における光電子スペクトル強度比 Si/C および／または F/C が該最表面において 80% 下層よりも 5 倍以上大きいことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 8】

透明支持体から最も遠くに位置する低屈折率層に、中空シリカ粒子と表面自由エネルギー低下能を有するバインダーを含み、該バインダーがシリコンおよび／またはフッ素を含むことを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 9】

表面エネルギー低下能を有するバインダーが含フッ素重合体であることを特徴とする請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 10】

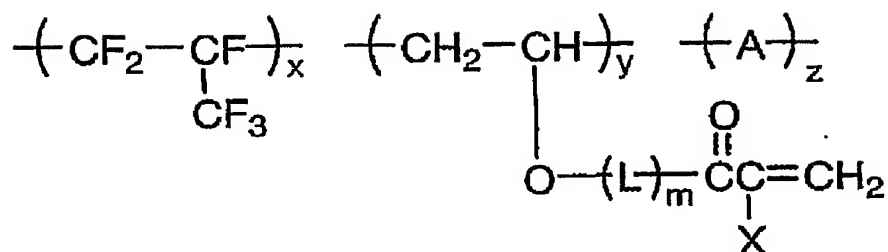
表面自由エネルギー低下能を有するバインダーが、活性エネルギー線硬化性の(メタ)アクリロイル基を少なくとも 1 つ有する化合物であることを特徴とする請求項 6 ～ 9 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 11】

バインダーが一般式 1 で表されることを特徴とする請求項 6 ～ 10 のいずれかに記載の反射防止フィルム。



【化1】
一般式1



(式中、Lは炭素数1～10の連結基を表し、mは0または1を表す。Xは水素原子またはメチル基を表す。Aは任意のビニルモノマーから導かれる繰り返し単位を表す。x、y、zはそれぞれの構成成分のモル%を表し、 $30 \leq x \leq 60$ 、 $5 \leq y \leq 70$ 、 $0 \leq z \leq 65$ を満たす値を表す。)

【請求項12】

表面自由エネルギーが25 mN/m以下であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項13】

透明支持体から最も遠くに位置する低屈折率層および該低屈折率層の下層の少なくともいずれかに、酸触媒および／または金属キレート化合物の存在下で製造されてなる下記一般式(A)で表されるオルガノシランの加水分解物およびその部分縮合物の少なくともいずれかを含む請求項1～12に記載の反射防止フィルム。

一般式(A)： $(\text{R}^{10})_m \text{Si}(\text{X})_{4-m}$

(式中、 R^{10} は、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表す。Xは水酸基または加水分解可能な基を表す。mは1～3の整数を表す。)

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止フィルム、偏光板及び液晶表示装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、反射防止フィルム、それを用いた偏光板及び液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

反射防止フィルムは、一般に、陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイ（PDP）や液晶表示装置（LCD）のような画像表示装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するディスプレイの最表面に配置される。

【0003】

反射防止フィルムにおいて反射率を低減するためには低屈折率層を十分に低屈折率化しなければならない。屈折率を下げる素材としては無機物ではフッ化マグネシウムやフッ化カルシウム、有機物ではフッ素含率の大きい含フッ素化合物が挙げられるが、これらフッ素化合物は凝集力がないためディスプレイの最表面に配置するフィルムとしては耐傷性が不足していた。また最表面に配置されるフィルムのため、防汚性を付与することも不可欠となっているが特許文献1（特開2002-265866号公報）および特許文献2（特開2002-317152号公報）に開示されているような技術だけでは十分な防汚性を得ることが困難であった。従って、低反射化と十分な耐傷性および防汚性を同時に満たすためには低屈折率で、強度にすぐれかつ、表面に汚れが付き難い、いわゆる低表面自由エネルギー化合物が必要であったが多くの場合、一方を改良すると他方が悪化するというトレードオフの関係にあり、反射率の低減化と耐傷性および防汚性をいずれも満たすことは困難であった。

【0004】

反射率低減化の観点として、特許文献3（特開平7-287102号公報）においては、ハードコート層の屈折率を大きくすることにより、反射率を低減させることが記載されている。しかしながら、このような高屈折率ハードコート層は、支持体との屈折率差が大きいためにフィルムの色むらが発生し、反射率の波長依存性も大きく振幅してしまう。

【0005】

また、特許文献4（特開平7-333404号公報）においては、ガスバリア性、防眩性、反射防止性に優れる防眩性反射防止膜が記載されているが、CVDによる酸化珪素膜が必須であるため、ウェット塗布と比較して生産性に劣る。

【特許文献1】 特開2002-265866号公報

【特許文献2】 特開2002-317152号公報

【特許文献3】 特開平7-287102号公報

【特許文献4】 特開平7-333404号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、簡便かつ安価に製造可能であり、しかも十分な反射防止性能と耐傷性、さらには防汚性を有する反射防止フィルムを提供することである。

本発明の他の目的は、このような優れた反射防止フィルムを用いた偏光板及び液晶表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、下記構成の反射防止フィルム、偏光板及び液晶表示装置が提供され、上記目的が達成される。

1. 透明支持体から最も遠くに位置する低屈折率層に、中空シリカ粒子と表面自由エネルギーを低下させる化合物を含むことを特徴とする反射防止フィルム。

3. 表面自由エネルギーを低下させる化合物がシリコン化合物であることを特徴とする上記項2に記載の反射防止フィルム。

4. 表面自由エネルギーを低下させる化合物が、分子中にバインダーとの反応性を有する基を少なくとも1つ含むことを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の反射防止フィルム。

5. 表面自由エネルギーを低下させる化合物が、分子中に活性エネルギー線硬化性の(メタ)アクリルロイル基を少なくとも1つ含むことを特徴とする上記1~4のいずれかに記載の反射防止フィルム。

6. 透明支持体から最も遠くに位置する低屈折率層に、中空シリカ粒子と表面自由エネルギー低下能を有するバインダーを含むことを特徴とする反射防止フィルム。

7. シリコンおよび／またはフルオロアルキル基が低屈折率層の表面に偏析し、低屈折率層の最表面と最表面から80%下層における光電子スペクトル強度比Si/Cおよび／またはF/Cが該最表面において80%下層よりも5倍以上大きいことを特徴とする上記1～6のいずれかに記載の反射防止フィルム。

8. 透明支持体から最も速くに位置する低屈折率層に、中空シリカ粒子と表面自由エネルギー低下能を有するバインダーを含み、該バインダーがシリコンおよび／またはフッ素を含むことを特徴とする上記6または7に記載の反射防止フィルム。

9. 表面エネルギー低下能を有するバインダーが含フッ素重合体であることを特徴とする上記6~8のいずれかに記載の反射防止フィルム。

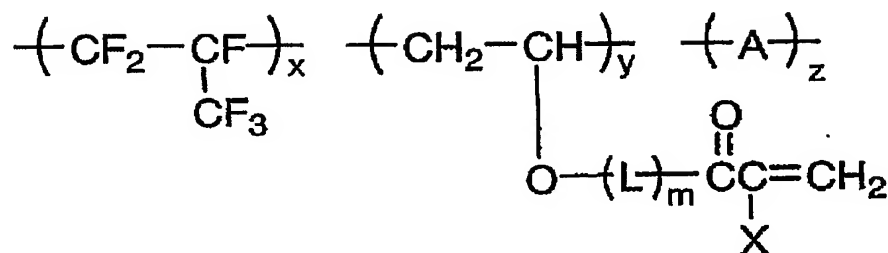
10. 表面自由エネルギー低下能を有するバインダーが、活性エネルギー線硬化性の（メタ）アクリロイル基を少なくとも1つ有する化合物であることを特徴とする上記6～9のいずれかに記載の反射防止フィルム。

11. バインダーが一般式1で表されることを特徴とする上記6～10のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【0008】

【化 1】

一般式 1



【0 0 0 9】

(式中、Lは炭素数1～10の連結基を表し、mは0または1を表す。Xは水素原子またはメチル基を表す。Aは任意のビニルモノマーから導かれる繰り返し単位を表す。x、y、zはそれぞれの構成成分のモル%を表し、 $30 \leq x \leq 60$ 、 $5 \leq y \leq 70$ 、 $0 \leq z \leq 65$ を満たす値を表す。)

【 0 0 1 0 】

12. 表面自由エネルギーが25 mN/m以下であることを特徴とする上記1～11のいずれかに記載の反射防止フィルム。

13. 透明支持体から最も遠くに位置する低屈折率層および該低屈折率層の下層の少な

くともいずれかに、酸触媒および／または金属キレート化合物の存在下で製造されてなる下記一般式 (A) で表されるオルガノシランの加水分解物およびその部分縮合物の少なくともいずれかを含有請求項 1～12 に記載の反射防止フィルム。

一般式 (A) : $(R^{10})_m Si(X)_{4-m}$

(式中、 R^{10} は、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表す。X は水酸基または加水分解可能な基を表す。m は 1～3 の整数を表す。)

14. 上記 1～13 のいずれかに記載の反射防止フィルムを備えた偏光板。

15. 上記 1～13 のいずれかに記載の反射防止フィルムまたは上記 14 に記載の偏光板を備えた液晶表示装置。

【発明の効果】

【0011】

本発明の反射防止フィルムは、簡便かつ安価に製造可能であり、しかも十分な反射防止性能と耐傷性、さらには防汚性を有する。

さらに、本発明の上記反射防止フィルムを備えた偏光板が提供され、これら反射防止フィルムや偏光板を具備する本発明の液晶表示装置は、該反射防止フィルムが最表面に配置されるので、視認性に優れると共に、耐傷性、さらには防汚性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の実施の一形態として好適な反射防止フィルムの基本的な構成を図面を参照しながら説明する。

図 1 は、本発明の反射防止フィルムの一例を模式的に示す概略断面図である。この場合、反射防止フィルム 1 は、透明支持体 2、導電性層 3、ハードコート層 4、中屈折率層 5、高屈折率層 6、そして低屈折率層 7 の順序の層構成を有する。中屈折率層 5 と高屈折率層 6 はあってもなくてもよく、ハードコート層 4 には、マット粒子 8 が含まれていても含まれていなくてもよい。ハードコート層 4 の屈折率は 1.50～2.00 の範囲にあることが好ましく、低屈折率層 7 の屈折率は 1.38～1.49 の範囲にあることが好ましい。高屈折率層 6 および中屈折率層 5 を用いる場合、屈折率は低屈折率層 7 < 中屈折率層 5 < 高屈折率層 6 の順であればよい。導電性層 3 は必須ではないが塗設されることが好ましく、透明支持体 2 とハードコート層 4 の間でなく、上記反射防止フィルムの構成においていずれに存在してもよく、導電性層 3 が上記いずれかの層と一体化してもよい。なお、本明細書において、数値が物性値、特性値等を表す場合に、「(数値 1)～(数値 2)」という記載は「(数値 1)以上(数値 2)以下」の意味を表す。

【0013】

〔低屈折率層〕

まず、本発明の低屈折率層について説明する。

本発明の反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は、1.38～1.49、好ましくは 1.38～1.44 の範囲にある。さらに、低屈折率層は下記数式 (I) を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

$$(m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3 \cdots \cdots \text{数式 (I)}$$

式中、m は正の奇数であり、 n_1 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 は低屈折率層の膜厚 (nm) である。また、 λ は波長であり、500～550 nm の範囲の値である。なお、上記数式 (I) を満たすとは、上記波長の範囲において数式 (I) を満たす m (正の奇数、通常 1 である) が存在することを意味している。

【0014】

本発明では、低屈折率層に、中空シリカ粒子と表面自由エネルギーを低下させる化合物を含むことを特徴とする。

本発明の低屈折率層中に含有される中空シリカ粒子について、以下に説明する。

中空のシリカ粒子は、屈折率が 1.17～1.40 が好ましく、更に好ましくは 1.17～1.35、最も好ましくは 1.17～1.30 である。ここでの屈折率は粒子全体としての屈折率を表し、中空シリカ粒子を形成している外殻のシリカのみの屈折率を表す

ものではない。この時、粒子内の空腔の半径を a 、粒子外殻の半径を b とすると、下記数式 (I) で表される空隙率 x は、好ましくは 10~60%、更に好ましくは 20~60%、最も好ましくは 30~60% である。

$$\text{数式 (I)} : x = (4\pi a^3 / 3) / (4\pi b^3 / 3) \times 100$$

中空のシリカ粒子をより低屈折率に、より空隙率を大きくしようとする、外殻の厚みが薄くなり、粒子の強度としては弱くなるため、耐擦傷性の観点から 1.17 未満の低屈折率の粒子は成り立たない。なお、これら中空シリカ粒子の屈折率は、アッペ屈折率計（アタゴ（株）製）にて測定をおこなった。中空シリカの製造方法は、例えば特開 2001-233611 号公報や特開 2002-79616 号公報に記載されている。

【0015】

中空シリカの塗設量は、低屈折率化の効果や耐擦傷性の改良効果の観点、黒の締まりなどの外観や積分反射率の観点から、 $1 \text{ mg/m}^2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $5 \text{ mg/m}^2 \sim 80 \text{ mg/m}^2$ 、更に好ましくは $10 \text{ mg/m}^2 \sim 60 \text{ mg/m}^2$ である。中空シリカの平均粒径は、低屈折率層の厚みの 30% 以上 150% 以下が好ましく、より好ましくは 35% 以上 80% 以下、更に好ましくは 40% 以上 60% 以下である。即ち、低屈折率層の厚みが 100 nm であれば、中空シリカの粒径は 30 nm 以上 150 nm 以下が好ましく、より好ましくは 35 nm 以上 80 nm 以下、更に好ましくは、40 nm 以上 60 nm 以下である。

シリカ微粒子の粒径が上記範囲にあると、空腔部の割合が適切となり屈折率が低下し、しかも低屈折率層表面に生成する微細な凹凸が抑制され、黒の締まりといった外観の悪化や積分反射率が悪化することがない。

シリカ微粒子は、結晶質でも、アモルファスのいずれでも良く、また単分散粒子が好ましい。形状は、球径が最も好ましいが、不定形であっても問題無い。ここで、中空シリカの平均粒径は電子顕微鏡写真から求めることができる。

【0016】

本発明においては、中空シリカと併用して空腔のないシリカ粒子を用いることができる。空腔のないシリカの好ましい粒子サイズは、30 nm 以上 150 nm 以下、更に好ましくは 35 nm 以上 80 nm 以下、最も好ましくは 40 nm 以上 60 nm 以下である。また、平均粒径が低屈折率層の厚みの 25% 未満であるシリカ微粒子（「小サイズ粒径のシリカ微粒子」と称す）の少なくとも 1 種を上記の粒径のシリカ微粒子（「大サイズ粒径のシリカ微粒子」と称す）と併用することが好ましい。小サイズ粒径のシリカ微粒子は、大サイズ粒径のシリカ微粒子同士の隙間に存在することができるため、大サイズ粒径のシリカ微粒子の保持剤として寄与することができる。小サイズ粒径のシリカ微粒子の平均粒径は、1 nm 以上 20 nm 以下が好ましく、5 nm 以上 15 nm 以下が更に好ましく、10 nm 以上 15 nm 以下が特に好ましい。このようなシリカ微粒子を用いると、原料コストおよび保持剤効果の点で好ましい。

【0017】

上記シリカ微粒子は、分散液中あるいは塗布液中で、分散安定化を図るために、あるいはバインダー成分との親和性、結合性を高めるために、プラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理、界面活性剤やカップリング剤等による化学的表面処理がなされていても良い。カップリング剤の使用が特に好ましい。カップリング剤としては、アルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。なかでも、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有するシランカップリング剤による処理が特に有効である。上記カップリング剤は、低屈折率層の無機フィラーの表面処理剤として該層塗布液調製以前にあらかじめ表面処理を施すために用いられるが、該層塗布液調製時にさらに添加剤として添加して該層に含有させることが好ましい。シリカ微粒子は、表面処理前に、媒体中に予め分散されていることが、表面処理の負荷軽減のために好ましい。

また、低屈折率層には、本発明の目的の達成を損なわない範囲で、中空シリカと併用してフッ化マグネシウム微粒子等のシリカ微粒子以外の微粒子を配合しても良い。

【0018】

本発明の反射防止フィルムの表面自由エネルギー (γs^v : 単位, mN/m) は、D.K.O wens: J. Appl. Polym. Sci., 13, 1741 (1969) を参考に、反射防止フィルム上で実験的に求めた純水 H_2O とヨウ化メチレン CH_2I_2 のそれぞれの接触角 $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ から以下の連立方程式 (1)、(2) より求めた γs^d と γs^h の和で表される値 γs^v ($=\gamma s^d + \gamma s^h$) で算出される反射防止フィルムの表面張力で定義される。この γs^v が小さく、低表面自由エネルギーであるほど表面のはじき性が高く、一般に防汚性に優れる。反射防止フィルムの表面自由エネルギーは 25 mN/m 以下であることが好ましく、 20 mN/m 以下であることが特に好ましい。

$$(1): 1 + \cos \theta_{\text{H}_2\text{O}} = 2\sqrt{\gamma s^d} (\sqrt{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^d} / \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^v) + 2\sqrt{\gamma s^h} (\sqrt{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^h} / \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^v)$$

$$(2): 1 + \cos \theta_{\text{CH}_2\text{I}_2} = 2\sqrt{\gamma s^d} (\sqrt{\gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^d} / \gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^v) + 2\sqrt{\gamma s^h} (\sqrt{\gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^h} / \gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^v)$$

* $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^d = 21.8$ 、 $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^h = 51.0$ 、 $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^v = 72.8$ 、 $\gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^d = 49.5$ 、 $\gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^h = 1.3$ 、 $\gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^v = 50.8$ で、接触角の測定は 25°C 60% の条件下で 1 時間以上反射防止フィルムを調湿した後に同条件下において実施するものとする。

【0019】

本発明に用いる表面自由エネルギーを低下させる化合物および表面自由エネルギー低下能を有するバインダーとは上記で定義した反射防止フィルムの表面自由エネルギーを各々該化合物を用いたことで優位に低下させる化合物であれば構造や組成は限定されない。一般に該化合物を用いた場合の表面自由エネルギーの低下は使用量に対してリニアとはならず、使用量アップに伴いやがて飽和する。例えば DPHA のようなバインダーで形成した硬化マトリックス系であらかじめ使用量に対して表面自由エネルギーの低下をプロットして求めた表面自由エネルギーの低下が飽和する点での該化合物の添加量における表面自由エネルギーの低下は、好ましくは 10 mN/m 以上であり、より好ましくは 20 mN/m 以上であり、 25 mN/m 以上であることが特に好ましく、 30 mN/m 以上であることが最も好ましい。

【0020】

表面自由エネルギーを低下させる化合物としては、公知のシリコン化合物あるいはフッ素系化合物を用いることができる。これらを添加する場合には低屈折率層全固形分の 0.01~20 質量% の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは 0.05~10 質量% の範囲で添加される場合であり、特に好ましくは 0.1~5 質量% の場合である。

【0021】

シリコン系化合物の好ましい例としてはジメチルシリルオキシ単位を繰り返し単位として複数個含む化合物鎖の末端および／または側鎖に置換基を有するものが挙げられる。ジメチルシリルオキシを繰り返し単位として含む化合物鎖中にはジメチルシリルオキシ以外の構造単位を含んでもよい。置換基は同一であっても異なっても良く、複数個あることが好ましい。好ましい置換基の例としてはアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリール基、シンナモイル基、エポキシ基、オキセタニル基、水酸基、フルオロアルキル基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシ基、アミノ基などを含む基が挙げられる。分子量に特に制限はないが、10 万以下であることが好ましく、5 万以下であることがより好ましく、3000~30000 であることが特に好ましく、10000~20000 であることが最も好ましい。シリコン系化合物のシリコン原子含有量には特に制限はないが 18.0 質量% 以上であることが好ましく、25.0~37.8 質量% であることが特に好ましく、30.0~37.0 質量% であることが最も好ましい。好ましいシリコン系化合物の例としては信越化学 (株) 製、X-22-174DX、X-22-2426、X-22-164B、X22-164C、X-22-170DX、X-22-176D、X-22-1821 (以上商品名) やチッソ (株) 製、FM-0725、FM-7725、FM-4421、FM-5521、FM6621、FM-1121 や Gelest 製 DMS-U22、RMS-033、RMS-083、UMS-182、DMS-H21、DMS-H31、HMS-301、FMS121、FMS123、FMS131、FMS141、FMS221 (以上商品名) などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0022】

フッ素系化合物としては、フルオロアルキル基を有する化合物が好ましい。該フルオロアルキル基は炭素数1~20であることが好ましく、より好ましくは1~10であり、直鎖（例えば $-\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 等）であっても、分岐構造（例えば $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ 等）であっても、脂環式構造（好ましくは5員環または6員環、例えばパーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロペンチル基またはこれらで置換されたアルキル基等）であっても良く、エーテル結合を有していても良い（例えば $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等）。該フルオロアルキル基は同一分子中に複数含まれていてもよい。

フッ素系化合物は、さらに低屈折率層皮膜との結合形成あるいは相溶性に寄与する置換基を有していることが好ましい。該置換基は同一であっても異なっても良く、複数個あることが好ましい。好ましい置換基の例としてはアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリール基、シンナモイル基、エポキシ基、オキセタニル基、水酸基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシ基、アミノ基などが挙げられる。フッ素系化合物はフッ素原子を含まない化合物とのポリマーであってもオリゴマーであってもよく、分子量に特に制限はない。フッ素系化合物のフッ素原子含有量には特に制限は無いが20質量%以上であることが好ましく、30~70質量%であることが特に好ましく、40~70質量%であることが最も好ましい。好ましいフッ素系化合物の例としてはダイキン化学工業（株）製、R-2020、M-2020、R-3833、M-3833（以上商品名）、大日本インキ（株）製、メガファックF-171、F-172、F-179A、ディフェンサMCF-300（以上商品名）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】

表面自由エネルギーを低下させる化合物はその分子中にバインダーとの反応性を有する基を少なくとも一つ含有することが好ましい。好ましい反応性基の例としては熱硬化性の活性の水素原子、水酸基、メラミン、活性エネルギー線硬化性の（メタ）アクリロイル基、エポキシ基が挙げられ、メラミンまたは（メタ）アクリロイル基であることが特に好ましい。

【0024】

防塵性、帯電防止等の特性を付与する目的で、公知のカチオン系界面活性剤あるいはポリオキシアルキレン系化合物のような防塵剤、帯電防止剤等を適宜添加することもできる。これら防塵剤、帯電防止剤は前述したシリコン系化合物やフッ素系化合物にその構造単位が機能の一部として含まれていてもよい。これらを添加剤として添加する場合には低屈折率層全固形分の0.01~20質量%の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは0.05~10質量%の範囲で添加される場合であり、特に好ましくは0.1~5質量%の場合である。好ましい化合物の例としては大日本インキ（株）製、メガファックF-150（商品名）、東レダウコーニング（株）製、SH-3748（商品名）などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。


【0025】

本発明の反射防止フィルムの低屈折率層に用いることのできるバインダーについて説明する。バインダーとしては、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。

【0026】

飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの（共）重合体が好ましい。

【0027】



二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1, 2, 3-シクロヘキサントトラメタアクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1, 4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが挙げられる。上記モノマーは2種以上併用してもよい。尚、本明細書においては、「（メタ）アクリレート」は「アクリレート又はメタアクリレート」を表す。

【0028】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、活性エネルギー線の照射または加熱により行うことができる。従って、エチレン性不飽和基を有するモノマー、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後、活性エネルギー線または熱による重合反応により硬化して反射防止フィルムを形成することができる。

【0029】

光ラジカル重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2, 3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類が挙げられる。アセトフェノン類の例には、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノンが含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインベンゼンスルホン酸エステル、ベンゾイントルエンスルホン酸エステル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノンおよびp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。最新UV硬化技術（P. 159, 発行人；高薄一弘，発行所；（株）技術情報協会，1991年発行）にも種々の例が記載されており本発明に有用である。市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー（株）製のイルガキュア（651, 184, 907）等が好ましい例として挙げられる。光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1～15質量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは1～10質量部の範囲である。光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げることができる。

【0030】

熱ラジカル開始剤としては、有機あるいは無機過酸化物、有機アゾ及びジアゾ化合物等を用いることができる。具体的には、有機過酸化物として過酸化ベンゾイル、過酸化ハロゲンベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化ジブチル、クメンヒドロペルオキシド、ブチルヒドロペルオキシド、無機過酸化物として、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等、アゾ化合物として2-アゾビス-イソブチロニトリル、2-アゾビス-プロピオニトリル、2-アゾビス-シクロヘキサンジニトリル等、ジ

アゾ化合物としてジアゾアミノベンゼン、p-ニトロベンゼンジアゾニウム等を挙げることができる。

【0031】

低屈折率層のバインダーとして用いられるポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、活性エネルギー線の照射または加熱により行うことができる。従って、多官能エポキシ化合物、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後活性エネルギー線または熱による重合反応により硬化して反射防止フィルムを形成することができる。

【0032】

飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーを得るための二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。

架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0033】

本発明の反射防止フィルムの低屈折率層に用いる表面自由エネルギー低下能を有するバインダーとはDPHAに代表されるアルキルアクリレートモノマーにより硬化形成された層の表面自由エネルギーに対して該バインダーを添加することで優位に表面自由エネルギーを低下し得るようなバインダーであれば特に限定されない。該バインダーのみで硬化形成された層の表面自由エネルギーが30 mN/m以下であるバインダーが特に好ましく、25 mN/m以下であるバインダーがより好ましく、20 mN/m以下のバインダーが特に好ましい。該バインダーは化合物中にフルオロアルキル基、ジメチルシロキサン基、ポリジメチルシロキサン（いわゆるシリコン）化合物から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。該バインダーは硬化前にモノマーであってもポリマーであってもよく、モノマーとポリマーの混合物であっても複数の化合物の混合物であってもよい。

【0034】

低屈折率層に用いる前記表面自由エネルギー低下能を有するバインダーの好ましい例について以下に説明する。表面自由エネルギー低下能を有するバインダーは、低屈折率バインダーとして、含フッ素ポリマーを含むことが好ましい。フッ素ポリマーとしては動摩擦係数0.03～0.15、水に対する接触角90～120°の熱または活性エネルギー線により架橋する含フッ素ポリマーが好ましい。

【0035】

低屈折率層に用いられる含フッ素ポリマーとしてはパーフルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば（ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル）トリエトキシシラン）の加水分解、脱水縮合物の他、含フッ素モノマー単位と架橋反応性付与のための構成単位を構成成分とする含フッ素共重合体が挙げられる。

【0036】

含フッ素モノマー単位的具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオ

キソール等)、(メタ)アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類(例えばビスコート6FM(大阪有機化製)やM-2020(ダイキン製)等)、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられるが、好ましくはパーフルオロオレフィン類であり、屈折率、溶解性、透明性、入手性等の観点から特に好ましくはヘキサフルオロプロピレンである。

【0037】

架橋反応性付与のための構成単位としてはグリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルビニルエーテルのように分子内にあらかじめ自己架橋性官能基を有するモノマーの重合によって得られる構成単位、カルボキシ基やヒドロキシ基、アミノ基、スルホ基等を有するモノマー(例えば(メタ)アクリル酸、メチロール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アリルアクリレート、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、マレイン酸、クロトン酸等)の重合によって得られる構成単位、これらの構成単位に高分子反応によって(メタ)アクリルロイル基等の架橋反応性基を導入した構成単位(例えばヒドロキシ基に対してアクリル酸クロリドを作用させる等の手法で導入できる)が挙げられる。

【0038】

また上記含フッ素モノマー単位、架橋反応性付与のための構成単位以外に溶剤への溶解性、皮膜の透明性等の観点から適宜フッ素原子を含有しないモノマーを共重合することもできる。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類(エチレン、プロピレン、イソプレン;塩化ビニル、塩化ビニリデン等)、アクリル酸エステル類(アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル)、メタクリル酸エステル類(メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等)、スチレン誘導体(スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等)、ビニルエーテル類(メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等)、アクリルアミド類(N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等)、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

【0039】

上記のポリマーに対しては特開平10-25388号および特開平10-147739号の各公報に記載のごとく適宜硬化剤を併用しても良い。

【0040】

本発明の低屈折率層に特に有用な含フッ素ポリマーは、パーフルオロオレフィンとビニルエーテル類またはビニルエステル類のランダム共重合体である。特に単独で架橋反応可能な基((メタ)アクリロイル基等のラジカル反応性基、エポキシ基、オキセタン基等の開環重合性基等)を有していることが好ましい。これらの架橋反応性基含有重合単位はポリマーの全重合単位の5~70mol%を占めていることが好ましく、特に好ましくは30~60mol%を占めていることである。

【0041】

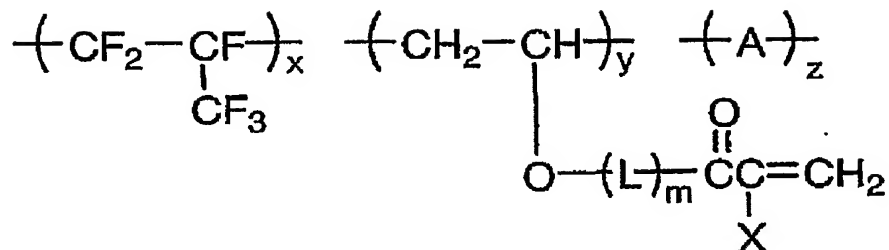
低屈折率層に用いられる共重合体の好ましい形態として下記一般式1のものが挙げられる。

【0042】



【化 2】

一般式 1



【0 0 4 3】

一般式 1 中、L は炭素数 1 ～ 1 0、好ましくは炭素数 1 ～ 6、特に好ましくは炭素数 2 ～ 4 の連結基を表し、直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、また環構造を有していてもよく、O、N、および S から選ばれるヘテロ原子を有していても良い。L の好ましい例としては、* - (CH₂)₂ - O - **、* - (CH₂)₂ - NH - **、* - (CH₂)₄ - O - **、* - (CH₂)₆ - O - **、* - (CH₂)₂ - O - (CH₂)₂ - O - **、* - CONH - (CH₂)₃ - O - **、* - CH₂CH(OH)CH₂ - O - **、* - CH₂CH₂OCNH(CH₂)₃ - O - ** (* はポリマー主鎖側の連結部位を表し、** は (メタ) アクリロイル基側の連結部位を表す。) 等が挙げられる。m は 0 または 1 を表す。

【0 0 4 4】

一般式 1 中、X は、水素原子またはメチル基を表す。硬化反応性の観点から、好ましくは水素原子である。

【0 0 4 5】

一般式 1 中、A は任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を表わし、ヘキサフルオロプロピレンと共重合可能な単量体の構成成分であれば特に制限はなく、基材への密着性、ポリマーの T_g (皮膜硬度に寄与する)、溶剤への溶解性、透明性、滑り性、防塵・防汚性等種々の観点から適宜選択することができ、目的に応じて単一あるいは複数のビニルモノマーから導かれる繰返し単位によって構成されていても良い。

【0 0 4 6】

好ましいビニルモノマーの例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、アリルビニルエーテル等のビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジルメタアクリレート、アリル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等の (メタ) アクリレート類、スチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン等のスチレン誘導体、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸およびその誘導体等を挙げることができるが、より好ましくはビニルエーテル誘導体、ビニルエステル誘導体であり、特に好ましくはビニルエーテル誘導体である。

【0 0 4 7】

x、y、z はそれぞれの構成成分のモル%を表し、30 ≤ x ≤ 60、5 ≤ y ≤ 70、0 ≤ z ≤ 65 を満たす値を表す。好ましくは、35 ≤ x ≤ 55、30 ≤ y ≤ 60、0 ≤ z ≤ 20 の場合であり、特に好ましくは 40 ≤ x ≤ 55、40 ≤ y ≤ 55、0 ≤ z ≤ 10 の場合である。

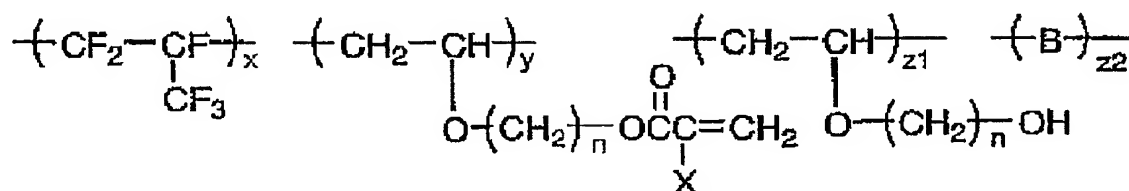
【0048】

本発明の反射防止フィルムの低屈折率層に用いられる共重合体の特に好ましい形態として下記一般式2が挙げられる。

【0049】

【化3】

一般式2



【0050】

一般式2において、X、x、yは一般式1と同じ意味を表し、好ましい範囲も同じである。nは $2 \leq n \leq 10$ の整数を表し、 $2 \leq n \leq 6$ であることが好ましく、 $2 \leq n \leq 4$ であることが特に好ましい。Bは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を単位を表わし、単一組成であっても複数の組成によって構成されていても良い。例としては、前記一般式1におけるAの例として説明したものが当てはまる。 z_1 および z_2 はそれぞれの繰返し単位のm o 1 %を表わし、 $0 \leq z_1 \leq 65$ 、 $0 \leq z_2 \leq 65$ を満たす値を表す。それぞれ $0 \leq z_1 \leq 30$ 、 $0 \leq z_2 \leq 10$ であることが好ましく、 $0 \leq z_1 \leq 10$ 、 $0 \leq z_2 \leq 5$ であることが特に好ましい。

【0051】

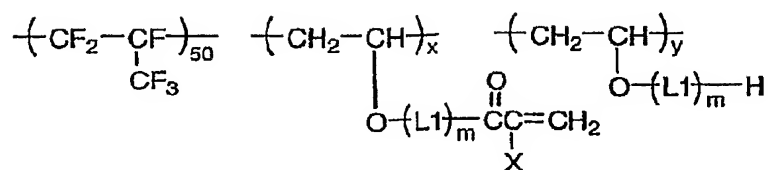
一般式1又は2で表される共重合体は、例えば、ヘキサフルオロプロピレン成分とヒドロキシアルキルビニルエーテル成分とを含んでなる共重合体に、前記のいずれかの手法により（メタ）アクリロイル基を導入することにより合成できる。


【0052】

以下に本発明で有用な共重合体の好ましい例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0053】

【化4】

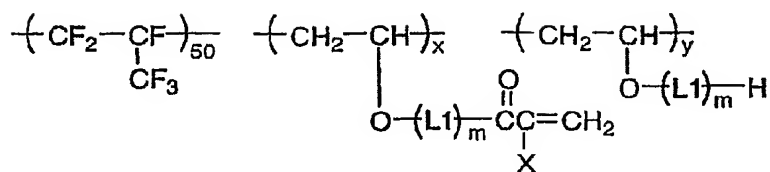


	x	y	m	L1	X	数平均分子量 M _n (×10 ⁴)
P-1	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ O-	H	3.1
P-2	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ O-	CH ₃	4.0
P-3	45	5	1	*-CH ₂ CH ₂ O-	H	2.8
P-4	40	10	1	*-CH ₂ CH ₂ O-	H	3.8
P-5	30	20	1	*-CH ₂ CH ₂ O-	H	5.0
P-6	20	30	1	*-CH ₂ CH ₂ O-	H	4.0
P-7	50	0	0	—	H	11.0
P-8	50	0	1	*-C ₄ H ₈ O-	H	0.8
P-9	50	0	1	*-(CH ₂) ₂ O-(CH ₂) ₂ O-	H	1.0
P-10	50	0	1	*-  -O-	H	7.0

* はポリマー主鎖側を表す

【0054】

【化5】

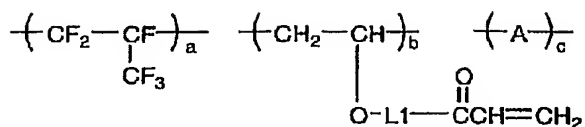





	x	y	m	L1	X	数平均分子量 M _n (×10 ⁴)
P-11	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ NH-	H	4.0
P-12	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OCNHCH ₂ CH ₂ O-	H	4.5
P-13	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OCNHCH ₂ CH ₂ O-	CH ₃	4.5
P-14	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCNHCH ₂ CH ₂ O-	CH ₃	5.0
P-15	50	0	1	*-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-	H	3.5
P-16	50	0	1	*-CH ₂ CHO- CH ₂ OH	H	3.0
P-17	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ -CH(OH)CH ₂ O-	H	3.0
P-18	50	0	1	*-CH ₂ OCH ₂ CH(OH)-CH ₂ O-	CH ₃	3.0
P-19	50	0	1	*-CH ₂ OCH ₂ CH(OH)-O- CH ₂ OH	CH ₃	3.0
P-20	40	10	1	*-CH ₂ CH ₂ O-	CH ₃	0.6

* はポリマー主鎖側を表す

【0055】

【化6】



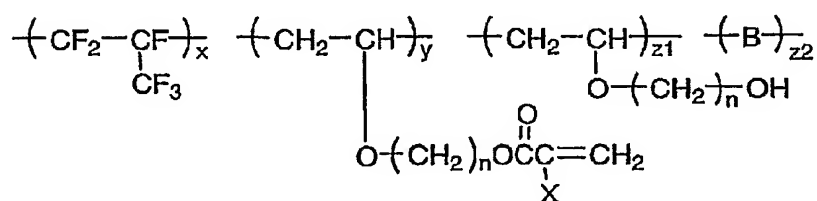
	a	b	c	L1	A	数平均分子量 Mn ($\times 10^4$)
P-21	55	45	0	*-CH ₂ CH ₂ O-**	—	1.8
P-22	45	55	0	*-CH ₂ CH ₂ O-**	—	0.8
P-23	50	45	5	*-CH ₂ CH ₂ O $\overset{\text{O}}{\parallel}$ CNHCH ₂ CH ₂ O-**	-CH ₂ -CH- OCH ₂ CH ₂ OH	0.7
P-24	50	45	5	*-CH ₂ CH(OH)-CH ₂ O-**	-CH ₂ -CH- O-CH ₂ - 	4.0
P-25	50	45	5	*-CH ₂ CH(OH)-CH ₂ O-**	-CH ₂ -CH- O-CH ₂ - 	4.0
P-26	50	40	10	*-CH ₂ CH ₂ O-**	-CH ₂ -CH- OCH ₂ CH ₃	4.0
P-27	50	40	10	*-CH ₂ CH ₂ O-**	-CH ₂ -CH- O- 	4.0
P-28	50	40	10	*-CH ₂ CH ₂ O-**	-CH(CH ₃)-CH- COOH	5.0

* はポリマー主鎖側、

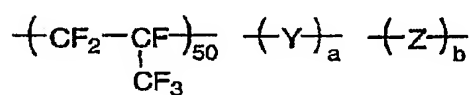
** は アクリロイル基側を表す

【0056】

【化7】



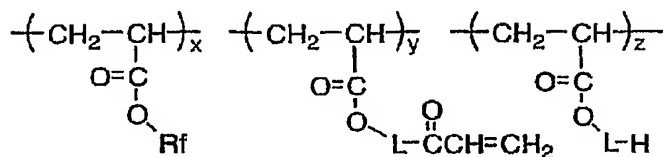
	x	y	z1	z2	n	X	B	数平均分子量 Mn ($\times 10^4$)
P-29	50	40	5	5	2	H	$-\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} -$	5.0
P-30	50	35	5	10	2	H	$-\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}}{\text{CH}} -$	5.0
P-31	40	40	10	10	4	CH ₃	$-\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}}{\text{CH}} -$	4.0



	a	b	Y	Z	数平均分子量 Mn ($\times 10^4$)
P-32	45	5	$-\text{CH}(\text{CH}_3) - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCC}(=\text{CH}_2) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} -$	$-\text{CH}(\text{CH}_3) - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} -$	4.0
P-33	40	10	$-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCC}(=\text{CH}_2) \end{array}}{\text{CH}} -$	$-\text{CH}(\text{O}=\text{C}) - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array}}{\text{CH}}(\text{O}=\text{C}) -$	4.0

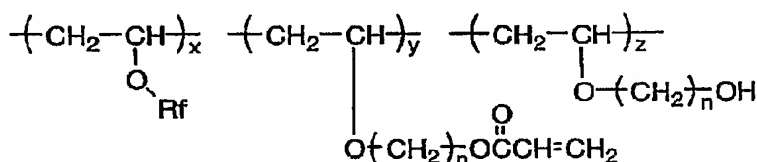
【0057】

【化8】



	x	y	z	Rf	L	数平均分子量 M _n (×10 ⁴)
P-34	60	40	0	-CH ₂ CH ₂ C ₈ F ₁₇ -n	*-CH ₂ CH ₂ O-	11
P-35	60	30	10	-CH ₂ CH ₂ C ₄ F ₈ H-n	*-CH ₂ CH ₂ O-	30
P-36	40	60	0	-CH ₂ CH ₂ C ₆ F ₁₂ H	*-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O-	4.0

* はポリマー主鎖側を表す



	x	y	z	n	Rf	数平均分子量 M _n (×10 ⁴)
P-37	50	50	0	2	-CH ₂ C ₄ F ₈ H-n	5.0
P-38	40	55	5	2	-CH ₂ C ₄ F ₈ H-n	4.0
P-39	30	70	0	4	-CH ₂ C ₈ F ₁₇ -n	10
P-40	60	40	0	2	-CH ₂ CH ₂ C ₈ F ₁₆ H-n	5.0

【0058】

本発明に用いられる共重合体の合成は、種々の重合方法、例えば溶液重合、沈澱重合、懸濁重合、沈澱重合、塊状重合、乳化重合によって水酸基含有重合体等の前駆体を合成した後、前記高分子反応によって（メタ）アクリロイル基を導入することにより行なうことができる。重合反応は回分式、半連続式、連続式等の公知の操作で行なうことができる。

【0059】

重合の開始方法はラジカル開始剤を用いる方法、光または放射線を照射する方法等がある。これらの重合方法、重合の開始方法は、例えば鶴田禎二「高分子合成方法」改定版（日刊工業新聞社刊、1971）や大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊、124～154頁に記載されている。

【0060】

上記重合方法のうち、特にラジカル開始剤を用いた溶液重合が好ましい。溶液重合法で用いられる溶剤は、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールのような種々の有機溶剤の単独あるいは2種以上の混合物でも良いし、水との混合溶媒としても良い。

【0 0 6 1】

重合温度は生成するポリマーの分子量、開始剤の種類などに関連して設定する必要があるが、0℃以下から100℃以上まで可能であるが、50～100℃の範囲で重合を行なうことが好ましい。

【0 0 6 2】

反応圧力は、適宜選定可能であるが、通常は、1～100 kg/cm²、特に、1～30 kg/cm²程度が望ましい。反応時間は、5～30時間程度である。

【0 0 6 3】

得られたポリマーの再沈殿溶媒としては、イソプロパノール、ヘキサン、メタノール等が好ましい。

【0 0 6 4】

次に低屈折率層表面へのシリコンまたはフルオロアルキル基の偏析の測定方法について説明する。各々の反射防止フィルムについて島津製作所（株）製 ESCA-3400 で測定（真空度 1×10^{-5} Pa、X線源；ターゲット Mg、電圧 12 kV、電流 20 mA）された最表面の Si 2p、F 1s、C 1s の光電子スペクトルの強度比 Si 2p/C 1s (= Si (a))、F 1s/C 1s (= F (a)) と ESCA-3400 に付属のイオンエッチング装置（イオンガン、電圧 2 kV、電流 20 mA）で低屈折率層をその層厚が 1/5 (±5%) になるまで削った表面から 80% 下層において測定した光電子スペクトルの強度比 Si 2p/C 1s (= Si (b))、F 1s/C 1s (= F (b)) から、エッチング前後でのそれぞれの強度比の変化、Si (a)/Si (b)、F (a)/F (b)、を求め、それぞれの Si 2p/C 1s 比、F 1s/C 1s 比のエッチング前後における変化（低屈折率層最上部における光電子スペクトルの強度比/低屈折率層の表面から深さ 80% 下層付近における光電子スペクトルの強度比）により、表面偏析度を決定できる。なお F 1s、C 1s はそれぞれの光電子スペクトルのピーク位置で強度を求め、Si 2p はシリコン（ポリジメチルシロキサン）の Si 原子由来のピーク位置（結合エネルギーが 105 eV 付近）における強度を上記の強度比算出に用い、無機シリカ粒子由来の Si 原子と区別した。あらかじめ種々のエッチング条件で低屈折率層表面を徐々に削り進む予備実験を実施しておき、下層のハードコート層または高屈折率層に達するまでに要するエッチング条件を元に表面から深さ 80% となる条件を求めてから測定する。表面の特性のみをコントロールする場合に本明細書に記載の表面偏析化合物を適宜使用することによって、必要な成分のみを選択的に表面に配置可能であり、膜の内部の特性と表面の特性を独立にコントロールすることが可能となる。

【0 0 6 5】

次に本発明の反射防止フィルムの塗布方法について説明する。各層は、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ダイコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法により、塗布により形成することができる。これらの塗布方式のうち、グラビアコート法で塗布すると反射防止フィルムの各層のような塗布量の少ない塗布液を膜厚均一性高く塗布することができ、好ましい。グラビアコート法の中でもマイクログラビア法は膜厚均一性が高く、より好ましい。また、ダイコート法を用いても塗布量の少ない塗布液を膜厚均一性高く塗布することができ、さらにダイコート法は前計量方式のため膜厚制御が比較的容易であり、さらに塗布部における溶剤の蒸散が少ないため、好ましい。二層以上を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許 2 7 6 1 7 9 1 号、同 2 9 4 1 8 9 8 号、同 3 5 0 8 9 4 7 号、同 3 5 2 6 5 2 8 号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253 頁、朝倉書店（1973）に記載がある。

【0 0 6 6】

本発明に用いられるオルガノシラン化合物の加水分解物/またはその部分縮合物、いわゆるゾル成分（以降このようにも称する）について以下に詳しく説明する。

オルガノシラン化合物は、下記一般式 (A) で表される。

一般式 (A) : $(R^{10})_m Si(X)_{4-m}$



、水素原子、メチル基、メトキシカルボニル基、フッ素原子又は塩素原子が更に好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。Yは単結合もしくはエステル基、アミド基、エーテル基又はウレア基を表す。単結合もしくはエステル基又はアミド基が好ましく、単結合もしくはエステル基が更に好ましく、エステル基が特に好ましい。

【0071】

Lは2価の連結鎖を表す。具体的には、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、内部に連結基（例えば、エーテル、エステル、アミド）を有する置換もしくは無置換のアルキレン基、内部に連結基を有する置換もしくは無置換のアリーレン基が挙げられ、置換もしくは無置換の炭素数2～10のアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリーレン基、内部に連結基を有する炭素数3～10のアルキレン基が好ましく、無置換のアルキレン基、無置換のアリーレン基、内部にエーテルあるいはエステル連結基を有するアルキレン基が更に好ましく、無置換のアルキレン基、内部にエーテルあるいはエステル連結基を有するアルキレン基が特に好ましい。置換基は、ハロゲン、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基、アリール基等が挙げられ、これら置換基は更に置換されていても良い。

【0072】

nは0または1を表す。複数存在するXは、それぞれ同じであっても異なっても良い。nとして好ましくは0である。R¹⁰は一般式(A)と同義であり、置換もしくは無置換のアルキル基、無置換のアリール基が好ましく、無置換のアルキル基、無置換のアリール基が更に好ましい。Xは一般式(A)と同義であり、ハロゲン、水酸基、無置換のアルコキシ基が好ましく、塩素、水酸基、無置換の炭素数1～6のアルコキシ基が更に好ましく、水酸基、炭素数1～3のアルコキシ基が更に好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

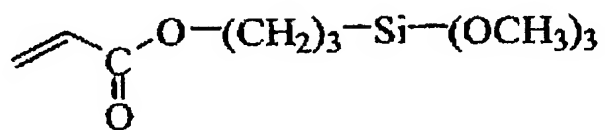
【0073】

一般式(A)、一般式(B)の化合物は2種類以上を併用しても良い。以下に一般式(A)、一般式(B)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

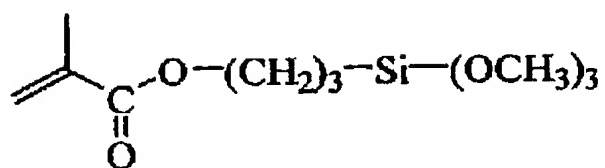
【0074】

【化10】

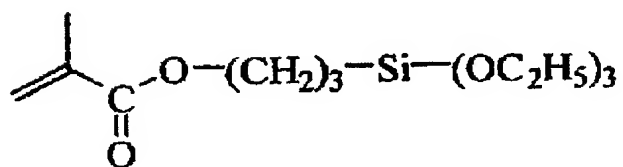
M-1



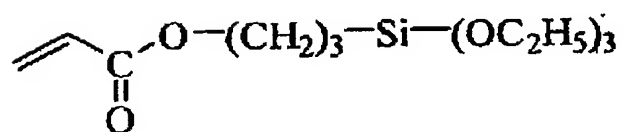
M-2



M-3



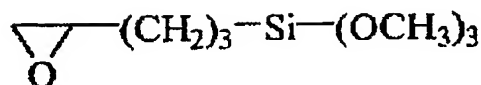
M-4



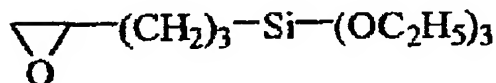
【0075】

【化 11】

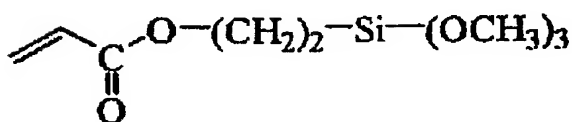
M-5



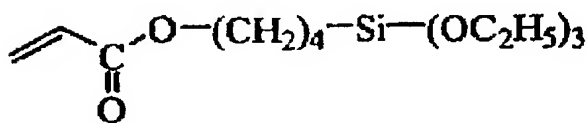
M-6



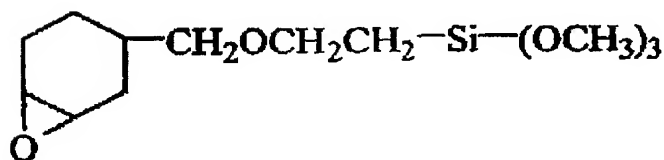
M-7



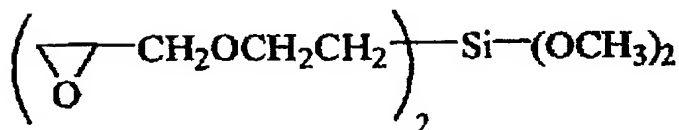
M-8



M-9



M-10



【0076】

これらの具体例の中で、(M-1)、(M-2)、(M-5)等が特に好ましい。

【0077】

(酢触媒、金属キレート化合物)

オルガノシランの加水分解物および／または縮合反応物（ゾル成分）の調製は、触媒の存在下で行われることが好ましい。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸類；シュウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の有機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基類；トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類；トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム等の金属アルコキシド類；金属キレート化合物等が挙げられるが、無機酸化物微粒子液の製造安定性や

保存安定性の点から、本発明においては、酸触媒（無機酸類、有機酸類）及び／又は金属キレート化合物が用いられる。無機酸では塩酸、硫酸、有機酸では、水中での酸解離定数（ pK_a 値（25℃））が4.5以下のものが好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が3.0以下の有機酸がより好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、メタンスルホン酸、シュウ酸、フタル酸、マロン酸が更に好ましく、シュウ酸が特に好ましい。

【0078】

オルガノシランの加水分解性基がアルコキシ基で酸触媒が有機酸の場合には、有機酸のカルボキシル基やスルホ基がプロトンを供給するために、水の添加量を減らすことができ、オルガノシランのアルコキシド基1モルに対する水の添加量は、0～2モル、好ましくは0～1.5モル、より好ましくは、0～1モル、特に好ましくは、0～0.5モルである。アルコールを溶媒に用いた場合には、実質的に水を添加しない場合も好適である。

【0079】

酸触媒の使用量は、酸触媒が無機酸の場合には加水分解性基に対して0.01～10モル%、好ましくは0.1～5モル%であり、酸触媒が有機酸の場合には、水の添加量によって最適な使用量が異なるが、水を添加する場合には加水分解性基に対して0.01～10モル%、好ましくは0.1～5モル%であり、実質的に水を添加しない場合には、加水分解性基に対して1～500モル%、好ましくは10～200モル%であり、より好ましくは20～200モル%であり、更に好ましくは50～150モル%であり、特に好ましくは50～120モル%である。

処理は15～100℃で攪拌することにより行われるがオルガノシランの反応性により調節されることが好ましい。

【0080】

金属キレート化合物は、Zr、TiまたはAlから選ばれる金属を中心金属とするものであれば特に制限なく好適に用いることができる。この範疇であれば、2種以上の金属キレート化合物を併用しても良い。本発明に用いられる金属キレート化合物の具体例としては、トリ-*n*-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、*n*-ブトキシトリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（*n*-プロピルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセテート）チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトン）チタニウムなどのチタニウムキレート化合物；ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシアセチルアセトナートアルミニウム、イソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、イソプロポキシビス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物などが挙げられる。

これらの金属キレート化合物のうち好ましいものは、トリ-*n*-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナート）チタニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムである。これらの金属キレート化合物は、1種単独であるいは2種以上混合して使用することができる。また、これらの金属キレート化合物の部分加水分解物を使用することもできる。

【0081】

本発明の金属キレート化合物は、縮合反応の速度および塗膜にした場合の膜強度の観点から、オルガノシランに対し、好ましくは、0.01～50質量%、より好ましくは、0.1～50質量%、さらに好ましくは、0.5～10質量%の割合で用いられる。

【0082】

〔高（中）屈折率層〕

次に、高（中）屈折率層について説明する。

本発明に高屈折率層が用いられる場合、屈折率は、1.65乃至2.40であることが好ましく、1.70乃至2.20であることがさらに好ましい。中屈折率層が用いられる場合、屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.55乃至1.80であることが好ましい。高屈折率層および中屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましい。

【0083】

本発明の高屈折率層および中屈折率層には、屈折率の高い無機微粒子を前述のハードコート層で例示したモノマーと開始剤、有機置換されたケイ素化合物中に分散した組成物の硬化物が好ましく用いられる。無機微粒子としては、金属（例、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン）の酸化物が好ましく、屈折率の観点から、二酸化チタンの微粒子が最も好ましい。モノマーと開始剤を用いる場合は、塗布後に活性エネルギー線または熱による重合反応によりモノマーを硬化させることで、耐傷性や密着性に優れる中屈折率層や高屈折率層が形成できる。無機微粒子の平均粒径は、10～100 nmであることが好ましい。

【0084】

上記二酸化チタンの微粒子としては、コバルト、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの元素を含有する二酸化チタンを主成分とする無機微粒子が特に好ましい。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（質量%）が多い成分を意味する。本発明における二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は、屈折率が1.90～2.80であることが好ましく、2.10～2.80であることがさらに好ましく、2.20～2.80であることが最も好ましい。二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の一次粒子の質量平均径は1～200 nmであることが好ましく、より好ましくは1～150 nm、さらに好ましくは1～100 nm、特に好ましくは1～80 nmである。

【0085】

無機微粒子の粒子径は、光散乱法や電子顕微鏡写真により測定できる。無機微粒子の比表面積は、10～400 m²/gであることが好ましく、20～200 m²/gであることがさらに好ましく、30～150 m²/gであることが最も好ましい。二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の結晶構造は、ルチル、ルチル/アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造が主成分であることが好ましく、特にルチル構造が主成分であることが好ましい。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（質量%）が多い成分を意味する。

【0086】

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子に、Co（コバルト）、Al（アルミニウム）及びZr（ジルコニウム）から選ばれる少なくとも1つの元素を含有することで、二酸化チタンが有する光触媒活性を抑えることができ、本発明の高屈折率層および中屈折率層の耐候性を改良することができる。特に、好ましい元素はCo（コバルト）である。また、2種類以上を併用することも好ましい。

【0087】

＜分散剤＞

本発明の高屈折率層および中屈折率層に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の分散には、分散剤を用いることができる。本発明の二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の分散には、アニオン性基を有する分散剤を用いることが特に好ましい。アニオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基（及びスルホ基）、リン酸基（及びホスホ基）、スルホンアミド基等の酸性プロトンを有する基、またはその塩が有効であり、特にカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基及びその塩が好ましく、カルボキシル基及びリン酸基が特に好ましい。1分子当たりの分散剤に含有されるアニオン性基の数は、1個以上含有されていればよい。無機微粒子の分散性をさらに改良する目的でアニオン性基は複数個が含有されていてもよい。平均で2個以上であることが好ましく、より好ましくは5

個以上、特に好ましくは10個以上である。また、分散剤に含有されるアニオン性基は、1分子中に複数種類が含有されていてもよい。

【0088】

分散剤は、さらに架橋又は重合性官能基を含有することが好ましい。架橋又は重合性官能基としては、ラジカル種による付加反応・重合反応が可能なエチレン性不飽和基（例えば（メタ）アクリロイル基、アリル基、スチリル基、ビニルオキシ基等）、カチオン重合性基（エポキシ基、オキサタニル基、ビニルオキシ基等）、重縮合反応性基（加水分解性シリル基等、N-メチロール基）等が挙げられ、好ましくはエチレン性不飽和基を有する官能基である。本発明の高屈折率層に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の分散に用いる好ましい分散剤は、アニオン性基と、架橋又は重合性官能基とを有し、かつ該架橋又は重合性官能基を側鎖に有する分散剤である。アニオン性基と、架橋又は重合性官能基とを有し、かつ該架橋又は重合性官能基を側鎖に有する分散剤の質量平均分子量（Mw）は、特に限定されないが1000以上であることが好ましい。分散剤のより好ましい質量平均分子量（Mw）は2000～1000000であり、さらに好ましくは5000～200000、特に好ましくは10000～100000である。

【0089】

分散剤の無機微粒子に対する使用量は、1～50質量%の範囲であることが好ましく、5～30質量%の範囲であることがより好ましく、5～20質量%であることが最も好ましい。また、分散剤は2種類以上を併用してもよい。

【0090】

<高（中）屈折率層の形成法>

高屈折率層および中屈折率層に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は、分散物の状態で高屈折率層および中屈折率層の形成に使用する。無機微粒子の分散において、前記の分散剤の存在下で、分散媒体中に分散する。分散媒体は、沸点が60～170℃の液体を用いることが好ましい。分散媒体の例には、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン）、アミド（例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、n-メチルピロリドン）、エーテル（例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン）、エーテルアルコール（例、1-メトキシ-2-プロパノール）が含まれる。トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびブタノールが好ましい。特に好ましい分散媒体は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンである。

【0091】

無機微粒子は、分散機を用いて分散する。分散機の例には、サンドグライNDERミル（例、ピン付きビーズミル）、高速インペラーミル、ペップルミル、ローラーミル、アトライターおよびコロイドミルが含まれる。サンドグライNDERミルおよび高速インペラーミルが特に好ましい。また、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散機の例には、ボールミル、三本ロールミル、ニーダーおよびエクストルーダーが含まれる。無機微粒子は、分散媒体中でなるべく微細化されていることが好ましく、質量平均径は1～200nmである。好ましくは5～150nmであり、さらに好ましくは10～100nm、特に好ましくは10～80nmである。無機微粒子を200nm以下に微細化することで透明性を損なわない高屈折率層および中屈折率層を形成できる。

【0092】

本発明に用いる高屈折率層および中屈折率層は、上記のようにして分散媒体中に無機微粒子を分散した分散液に、好ましくは、さらにマトリックス形成に必要なバインダー前駆体（例えば、後述する活性エネルギー線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーなど

）、光重合開始剤等を加えて高屈折率層および中屈折率層形成用の塗布組成物とし、透明支持体上に高屈折率層および中屈折率層形成用の塗布組成物を塗布して、活性エネルギー線硬化性化合物（例えば、多官能モノマーや多官能オリゴマーなど）の架橋反応又は重合反応により硬化させて形成することが好ましい。

【0093】

さらに、高屈折率層および中屈折率層のバインダーを層の塗布と同時または塗布後に、分散剤と架橋反応又は重合反応させることが好ましい。このようにして作製した高屈折率層および中屈折率層のバインダーは、例えば、上記の好ましい分散剤と活性エネルギー線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーとが、架橋又は重合反応し、バインダーに分散剤のアニオン性基が取りこまれた形となる。さらに高屈折率層および中屈折率層のバインダーは、アニオン性基が無機微粒子の分散状態を維持する機能を有し、架橋又は重合構造がバインダーに皮膜形成能を付与して、無機微粒子を含有する高屈折率層および中屈折率層の物理強度、耐薬品性、耐候性を改良する。

【0094】

活性エネルギー線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーの官能基としては、光、電子線、放射線重合性のものが好ましく、中でも光重合性官能基が好ましい。光重合性官能基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の不飽和の重合性官能基等が挙げられ、中でも、（メタ）アクリロイル基が好ましい。尚、本明細書においては、「（メタ）アクリレート」、「（メタ）アクリロイル」等の記載は、「アクリレート又はメタアクリレート」、「アクリロイルまたはメタアクリロイル」の意味を表す。

【0095】

光重合性官能基を有する光重合性多官能モノマーの具体例としては、ネオペンチルグリコールアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；

【0096】

ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート等の多価アルコールの（メタ）アクリル酸ジエステル類；2, 2-ビス {4-（アクリロキシ・ジエトキシ）フェニル} プロパン、2-2-ビス {4-（アクリロキシ・ポリプロポキシ）フェニル} プロパン等のエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシド付加物の（メタ）アクリル酸ジエステル類；等を挙げることができる。

【0097】

さらにはエポキシ（メタ）アクリレート類、ウレタン（メタ）アクリレート類、ポリエステル（メタ）アクリレート類も、光重合性多官能モノマーとして、好ましく用いられる。

【0098】

中でも、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル類が好ましい。さらに好ましくは、1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能モノマーが好ましい。具体的には、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、1, 2, 4-シクロヘキサントトラ（メタ）アクリレート、グリセロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールトリアクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサトリアクリレート等が挙げられる。

【0099】

多官能モノマーは、二種類以上を併用してもよい。光重合性多官能モノマーの重合反応には、光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤が好ましく、特に好ましいのは光ラジカル重合開始剤である。光ラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類等が挙げられる。

【0100】

市販の光ラジカル重合開始剤としては、日本化薬（株）製のKAYACURE（DETX-S, BP-100, BDMK, CTX, BMS, 2-EAQ, ABQ, CPTX, EPD, ITX, QTX, BTC, MCAなど）、日本チバガイギー（株）製のイルガキュア（651, 184, 500, 907, 369, 1173, 2959, 4265, 4263など）、サートマー社製のEsacure（KIP100F, KB1, EB3, BP, X33, KT046, KT37, KIP150, TZT）等が挙げられる。

【0101】

特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術（P. 159, 発行人；高薄一弘, 発行所；（株）技術情報協会, 1991年発行）に記載されている。市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー（株）製のイルガキュア（651, 184, 907）等が挙げられる。

【0102】

光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1～15質量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは1～10質量部の範囲である。光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、 n -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げることができる。市販の光増感剤としては、日本化薬（株）製のKAYACURE（DMBI, EPA）などが挙げられる。光重合反応は、高屈折率層の塗布および乾燥後、紫外線照射により行うことが好ましい。本発明に用いる高屈折率層は、前記一般式（A）で表される化合物、及び／又は、その誘導体化合物を含有することもできる。

【0103】

高屈折率層の上に低屈折率層を構築して、反射防止フィルムを作製するためには、高屈折率層の屈折率は1.55～2.40であることが好ましく、より好ましくは1.60～2.20、更に好ましくは、1.65～2.10、最も好ましくは1.80～2.00である。

【0104】

高屈折率層には、前記の成分（無機微粒子、重合開始剤、光増感剤など）以外に、樹脂、界面活性剤、帯電防止剤、カップリング剤、増粘剤、着色防止剤、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、接着付与剤、重合禁止剤、酸化防止剤、表面改質剤、導電性の金属微粒子、などを添加することもできる。

【0105】

高屈折率層の形成において、活性エネルギー線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応は、酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で実施することが好ましい。高屈折率層を酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で形成することにより、高屈折率層の物理強度、耐薬品性、耐候性、更には、高屈折率層と高屈折率層と隣接する層との接着性を改良することができる。好ましくは酸素濃度が6体積%以下の雰囲気で活性エネルギー線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成することであり、更に好ましくは酸素濃度が4体積%以下、特に好ましくは酸素濃度が2体積%以下、最も好ましくは1体積%以下である。

【0106】

また、反射防止フィルムを液晶表示装置に適用する場合、視野角特性を改良する目的で、平均粒径が0.1～10 μ mの粒子を添加したアンダーコート層を新たに構築するか、ハードコート層中に上記粒子を添加して光散乱性ハードコート層とすることができる。粒子の平均粒径は、好ましくは0.2～5.0 μ m、更に好ましくは0.3～4.0 μ m、

特に好ましくは0.5～3.5 μm である。

【0107】

粒子の屈折率は1.35～1.80であることが好ましく、より好ましくは1.40～1.75、さらに好ましくは1.45～1.75である。粒子の粒径分布は狭いほど好ましい。粒子の粒径分布を示すS値は下記式で表され、1.5以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0以下、特に好ましくは0.7以下である。

$$S = [D(0.9) - D(0.1)] / D(0.5)$$

D(0.1) : 体積換算粒径の積算値の10%相当粒径

D(0.5) : 体積換算粒径の積算値の50%相当粒径

D(0.9) : 体積換算粒径の積算値の90%相当粒径

【0108】

また、粒子の屈折率とアンダーコート層の屈折率との屈折率の差が0.02以上であることが好ましい。より好ましくは、屈折率の差が0.03～0.5、さらに好ましくは屈折率の差が0.05～0.4、特に好ましくは屈折率の差が0.07～0.3である。アンダーコート層に添加する粒子としては、防眩層で記載した無機粒子と有機粒子が挙げられる。アンダーコート層は、ハードコート層と透明支持体の間に構築することが好ましい。また、ハードコート層を兼ねることもできる。アンダーコート層に平均粒径が0.1～10 μm の粒子を添加する場合、アンダーコート層のヘイズは、3～60%であることが好ましい。より好ましくは、5～50%であり、さらに好ましくは7～45%、特に好ましくは10～40%である。

【0109】

本発明の反射防止フィルムの透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーとしては、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）、ポリスチレン、ポリオレフィン、ノルボルネン系樹脂（アトーン：商品名、JSR社製）、非晶質ポリオレフィン（ゼオネックス：商品名、日本ゼオン社製）などが挙げられる。このうちトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましく、特にトリアセチルセルロースが好ましい。本発明の反射防止フィルムを液晶表示装置に用いる場合、片面に粘着層を設ける等の手段によりディスプレイの最表面に配置する。該透明支持体がトリアセチルセルロースの場合は、偏光板の偏光層を保護する保護フィルムとしてトリアセチルセルロースが用いられるため、本発明の反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることがコストの上では好ましい。

【0110】

<透明基材>

反射防止膜をCRT画像表示面やレンズ表面に直接設ける場合を除き、反射防止膜は透明基材（透明支持体）を有することが好ましい。透明基材の光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明基材のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。透明基材の屈折率は、1.4～1.7であることが好ましい。透明基材としてはガラス板よりもプラスチックフィルムの方が好ましい。プラスチックフィルムの材料の例には、セルロースエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリスチレン（例、シンジオタクチックポリスチレン）、ポリオレフィン（例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトンが含まれる。セルロースエステル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートが好ましい。特に、液晶表示装置に用いる場合、セルロースアシレートフィルムが好ましく、セルロースからエステ

ル化してセルロースアシレートが作製される。特に好ましい前述のセルロースがそのまま利用できる訳ではなく、リントー、ケナフ、パルプを精製して用いられる。

【0111】

本発明において、セルロースアシレートとはセルロースの脂肪酸エステルのことであるが、特に、低級脂肪酸エステルが好ましい。更には、セルロースの脂肪酸エステルフィルムが好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数が2乃至4のセルロースアシレートが好ましい。セルロースアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いることも好ましい。

【0112】

セルロースアシレートの粘度平均重合度(DP)は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。又、セルロースアシレートは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる M_w/M_n (M_w は質量平均分子量、 M_n は数平均分子量)の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な M_w/M_n の値としては、1.0乃至5.0であることが好ましい。より好ましくは、1.0~3.0であり、特に好ましくは1.0~2.0である。本発明の透明基材としては、酢化度が55.0乃至62.5%であるセルロースアシレートを使用することが好ましい。酢化度は、57.0乃至62.0%であることがさらに好ましく、59.0乃至61.5%が特に好ましい。酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM:D-817-91(セルロースアシレート等の試験法)におけるアシル化度の測定および計算によって求められる。

【0113】

セルロースアシレートでは、セルロースの2位、3位、6位のヒドロキシルが均等に置換されるのではなく、6位の置換度が小さくなる傾向がある。本発明に用いるセルロースアシレートでは、セルロースの6位置換度が、2位、3位に比べて同程度または多い方が好ましい。2位、3位、6位の置換度の合計に対する、6位の置換度の割合は、30乃至40%であることが好ましく、31乃至40%であることがさらに好ましく、32乃至40%であることが最も好ましい。また、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないセルロースアシレートフィルムおよびその製造法については発明協会公開技報(公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、以下公開技報2001-1745号と略す)に記載されており、ここに記載されたセルロースアシレートも本発明に好ましく用いることができる。

【0114】

透明基材には、フィルムの機械的特性(膜の強度、カール、寸度安定性、滑り性等)、耐久性(耐湿熱性、耐候性等)等の特性を調整するために各種の添加剤を用いることが出来る。例えば、可塑剤(リン酸エステル類、フタル酸エステル類、ポリオールと脂肪酸とのエステル類等)、紫外線防止剤(例えば、ヒドロキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、シアノアクリレート系化合物等)、劣化防止剤(例えば、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン等)、微粒子(例えば SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $BaSO_4$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、タルク、カオリン等)、剥離剤、帯電防止剤、赤外吸収剤等が挙げられる。これらの詳細は、発明協会公開技法公技番号2001-1745号(2001年3月15日発行、発明協会)、p.17-22に詳細に記載されている素材が好ましく用いられる。

添加剤の使用量は、透明基材の0.01~20質量%であることが好ましく、0.05~10質量%であることがさらに好ましい。

【0115】

透明基材に、表面処理を実施してもよい。表面処理の例には、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線照射処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理およびオゾン酸化処理が含まれる。具体的には、例えば

、発明協会公開技法公技番号2001-1745号(発行2001年3月15日)p. 30-31に記載の内容、特開2001-9973号公報に記載の内容等が挙げられる。好ましくは、グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ放電処理および火焰処理、更に好ましくはグロー放電処理と紫外線処理が挙げられる。

【0116】

本発明の反射防止フィルムでは、膜強度を向上させる目的で適宜各層に無機フィラーを添加することが好ましい。各層に添加する無機フィラーはそれぞれ同じでも異なっているも良く、各層の屈折率、膜強度、膜厚、塗布性などの必要性能に応じて、種類、添加量等は適宜調節されることが好ましい。本発明に使用する無機フィラーの形状は特に制限されるものではなく、例えば、球状、板状、繊維状、棒状、不定形、中空等のいずれも好ましく用いられるが、球状が分散性がよくより好ましい。また、無機フィラーの種類についても特に制限されるものではないが、非晶質のものが好ましく用いられ、金属の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなることが好ましく、金属酸化物が特に好ましい。

【0117】

上記金属酸化物の金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNi等が挙げられる。無機フィラーの平均粒子径は、透明な硬化膜を得るためには、0.001~0.2 μ mの範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは0.001~0.1 μ m、さらに好ましくは0.001~0.06 μ mである。ここで、粒子の平均粒径はコールターカウンターにより測定される。本発明における無機フィラーの使用法は特に制限されるものではないが、例えば、乾燥状態で使用することができるし、あるいは水もしくは有機溶媒に分散した状態で使用することもできる。本発明において、無機フィラーの凝集、沈降を抑制する目的で、分散安定化剤を併用することも好ましい。分散安定化剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体、ポリアミド、リン酸エステル、ポリエーテル、界面活性剤およびシランカップリング剤、チタンカップリング剤等を使用することができる。特にシランカップリング剤が硬化後の皮膜が強いいため好ましい。分散安定化剤としてのシランカップリング剤の添加量は特に制限されるものではないが、例えば、無機フィラー100質量部に対して、1質量部以上の値とするのが好ましい。また、分散安定化剤の添加方法も特に制限されるものではないが、予め加水分解したものを添加することもできるし、あるいは、分散安定化剤であるシランカップリング剤と無機フィラーとを混合後、さらに加水分解および縮合する方法を採ることができるが、後者の方がより好ましい。各層に適する無機フィラーについてはそれぞれ後述する。

【0118】

[ハードコート層]

本発明の反射防止フィルムのハードコート層について以下に説明する。

ハードコート層は、ハードコート性を付与するためのバインダー、必要に応じて防眩性を付与するためのマツト粒子、および高屈折率化、架橋収縮防止、高強度化のための無機フィラーから形成される。バインダーとしては、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの(共)重合体が好ましい。高屈折率にするには、このモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、及び窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むことが好ましい。

【0119】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ジ

クロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1, 3, 5-シクロヘキサントリオールトリアクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1, 4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが挙げられる。

【0120】

高屈折率モノマーの具体例としては、ビス（4-メタクリロイルチオフェニル）スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。

【0121】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、活性エネルギー線の照射または加熱により行うことができる。

従って、エチレン性不飽和基を有するモノマー、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後活性エネルギー線または熱による重合反応により硬化して反射防止フィルムを形成することができる。

【0122】

ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、活性エネルギー線の照射または加熱により行うことができる。従って、多官能エポキシ化合物、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後活性エネルギー線または熱による重合反応により硬化して反射防止フィルムを形成することができる。

【0123】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0124】

ハードコート層には、必要に応じて平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1.5 \sim 7.0 \mu\text{m}$ のマツト粒子、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子が含有される。上記マツト粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、 TiO_2 粒子等の無機化合物の粒子；架橋アクリル粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも架橋スチレン粒子が好ましい。マツト粒子の形状は、真球あるいは不定形のいずれも使用できる。また、異なる2種以上のマツト粒子を併用して用いてもよい。上記マツト粒子は、形成された防眩性ハードコート層中のマツト粒子量が好ましくは $10 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $30 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ となる

ように防眩性ハードコート層に含有される。また、特に好ましい態様は、マット粒子として架橋スチレン粒子を用い、ハードコート層の膜厚の2分の1よりも大きい粒径の架橋スチレン粒子が、該架橋スチレン粒子全体の40~100%を占める態様である。ここで、マット粒子の粒度分布はコールターカウンター法により測定し、測定された分布を粒子数分布に換算する。

【0125】

ハードコート層には、層の屈折率を高めるために、上記のマット粒子に加えて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、平均粒径が0.001~0.2 μm 以下、好ましくは0.001~0.1 μm 、より好ましくは0.001~0.06 μm 以下である無機フィラーが含有されることが好ましい。ハードコート層に用いられる無機フィラーの具体例としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、ITO等が挙げられる。 TiO_2 および ZrO_2 が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機フィラーは表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。これらの無機フィラーの添加量は、ハードコート層の全質量の10~90%であることが好ましく、より好ましくは20~80%であり、特に好ましくは30~75%である。なお、このようなフィラーは、粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、バインダーポリマーに該フィラーが分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

【0126】

本発明のハードコート層のバインダーおよび無機フィラーの混合物の合計の屈折率は、1.57~2.00であることが好ましく、より好ましくは1.60~1.80である。屈折率を上記範囲とするには、バインダー及び無機フィラーの種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

【0127】

ハードコート層の膜厚は1~10 μm が好ましく、1.2~6 μm がより好ましい。

【0128】

このようにして形成された本発明の反射防止フィルムは、ヘイズ値が3~20%、好ましくは4~15%の範囲にあり、そして450 nmから650 nmの平均反射率が1.8%以下、好ましくは1.5%以下である。本発明の反射防止フィルムが上記範囲のヘイズ値及び平均反射率であることにより、透過画像の劣化を伴わずに良好な防眩性および反射防止性が得られる。

【0129】

本発明の偏光板は、偏光層の2枚の保護フィルムのうち少なくとも1枚に上記反射防止フィルムを用いてなる。本発明の反射防止フィルムを最表層に使用することにより、外光の映り込み等が防止され、耐傷性、防汚性等も優れた偏光板とすることができる。また、本発明の偏光板において反射防止フィルムが保護フィルムを兼ねることで、製造コストを低減できる。

【0130】

本発明の反射防止フィルムは、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用することができる。本発明の反射防止フィルムは透明支持体を有しているので、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着して用いられる。

【0131】

本発明の反射防止フィルムは、偏光膜の表面保護フィルムの片側として用いた場合、ツイステッドネマチック(TN)、スーパーツイステッドネマチック(STN)、パーティカルアライメント(VA)、インプレインスイッチング(IPS)、オプティカリーコンペンセイテッドベンドセル(OCB)等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液

晶表示装置に好ましく用いることができる。

【0132】

V Aモードの液晶セルには、(1) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のV Aモードの液晶セル(特開平2-176625号公報記載)に加えて、(2) 視野角拡大のため、V Aモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル(SID97、Digest of tech. Papers (予稿集) 28(1997)845記載)、(3) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集58~59(1998)記載)および(4) SURVAIVALモードの液晶セル(LCDインターナショナル98で発表)が含まれる。

【0133】

OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に(対称的に)配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB(Optically Compensatory Bend)液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

【0134】

ECBモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向しており、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。例えば「EL、PDP、LCDディスプレイ」東レリサーチセンター発行(2001)などに記載されている。

【0135】

特にTNモードやIPSモードの液晶表示装置に対しては、特開2001-100043号公報等に記載されているように、視野角拡大効果を有する光学補償フィルムを偏光膜の裏表2枚の保護フィルムの内の本発明の反射防止フィルムとは反対側の面に用いることにより、1枚の偏光板の厚みで反射防止効果と視野角拡大効果を有する偏光板を得ることができ、特に好ましい。

〔実施例〕

【0136】

本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特別の断りの無い限り、「部」及び「%」は質量基準である。

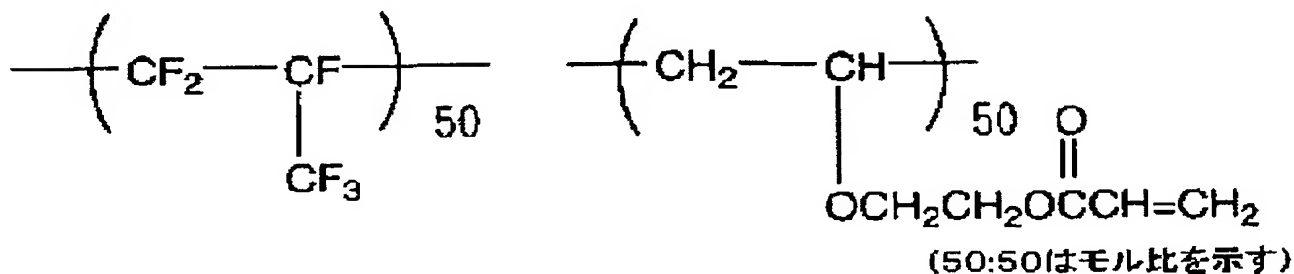
【0137】

(パーフルオロオレフィン共重合体(1)の合成)

【0138】

【化12】

パーフルオロオレフィン共重合体(1)



【0139】

内容量100mlのステンレス製攪拌機付オートクレーブに酢酸エチル40ml、ヒドロキシエチルビニルエーテル14.7gおよび過酸化ジラウロイル0.55gを仕込み、系内を脱気して窒素ガスで置換した。さらにヘキサフルオロプロピレン(HFP)25gをオートクレーブ中に導入して65℃まで昇温した。オートクレーブ内の温度が65℃に達した時点の圧力は5.4kg/cm²であった。該温度を保持し8時間反応を続け、圧力が3.2kg/cm²に達した時点で加熱をやめ放冷した。室温まで内温が下がった時点で未反応のモノマーを追出し、オートクレーブを開放して反応液を取り出した。得られた反応液を大過剰のヘキサンに投入し、デカンテーションにより溶剤を除去することにより沈殿したポリマーを取り出した。さらにこのポリマーを少量の酢酸エチルに溶解してヘキサンから2回再沈殿を行うことによって残存モノマーを完全に除去した。乾燥後ポリマー28gを得た。次に該ポリマーの20gをN,N-ジメチルアセトアミド100mlに溶解、氷冷下アクリル酸クロライド11.4gを滴下した後、室温で10時間攪拌した。反応液に酢酸エチルを加え水洗、有機層を抽出後濃縮し、得られたポリマーをヘキサンで再沈殿させることによりパーフルオロオレフィン共重合体(1)を19g得た。得られたポリマーの屈折率は1.421であった。

【0140】

(ゾル液aの調製)

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器、メチルエチルケトン120部、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103、信越化学工業(株)製)100部、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート3部を加え混合したのち、イオン交換水30部を加え、60℃で4時間反応させたのち、室温まで冷却し、ゾル液aを得た。質量平均分子量は1600であり、オリゴマー成分以上の成分のうち、分子量が1000~20000の成分は100%であった。また、ガスクロマトグラフィー分析から、原料のアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランは全く残存していなかった。

【0141】

(ハードコート層用塗布液Aの調製)

PETA	50.0質量部
イルガキュア184	2.0質量部
SX-350(30%)	1.7質量部
架橋アクリルースチレン粒子(30%)	13.3質量部
FP-132	0.75質量部
KBM-5103	10.0質量部
トルエン	38.5質量部

【0142】

(ハードコート層用塗布液Bの調製)

デソライトZ7404	100質量部
(ジルコニア微粒子含有ハードコート組成液:JSR(株)製)	
DPHA(UV硬化性樹脂:日本化薬(株)製)	31質量部
KBM-5103	10質量部
KEP150(1.5μmシリカ粒子:日本触媒(株)製)	8.9質量部
MXS-300(3μm架橋PMMA粒子:綜研化学(株)製)	3.4質量部
MEK(メチルエチルケトン)	29質量部
MI BK(メチルイソブチルケトン)	13質量部

【0143】

(ハードコート層用塗布液Cの調製)

トリメチロールプロパントリアクリレート(TMP TA:ビスコート#295、日本化薬(株)製)750.0質量部に、質量平均分子量15000のポリ(グリシジルメタクリレート)270.0質量部、メチルエチルケトン730.0質量部、シクロヘキサノン500.0質量部及び光重合開始剤(イルガキュア184、日本チバガイギー(株)製)

5 0 . 0 質量部を添加して攪拌した。

【0 1 4 4】

上記塗布液 A および B は孔径 $30\ \mu\text{m}$ 、C は孔径 $0.4\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0 1 4 5】

(二酸化チタン微粒子分散液の調製)

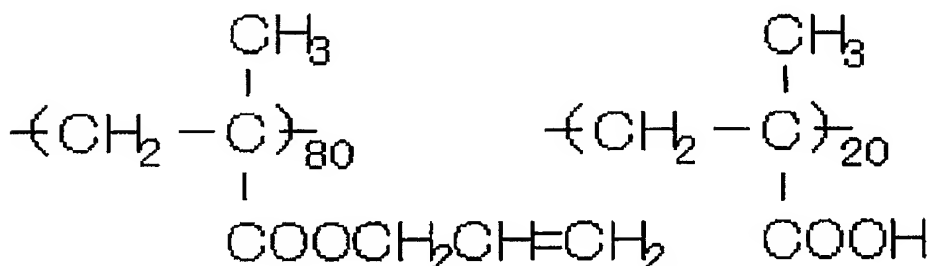
二酸化チタン微粒子としては、コバルトを含有し、かつ水酸化アルミニウムと水酸化ジルコニウムを用いて表面処理を施した二酸化チタン微粒子 (MPT-129C、石原産業 (株) 製、 $\text{TiO}_2:\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2=90.5:3.0:4.0:0.5$ 質量比) を使用した。

この粒子 257.1 質量部に、下記分散剤 41.1 質量部、およびシクロヘキサノン 701.8 質量部を添加してダイノミルにより分散し、質量平均径 $70\ \text{nm}$ の二酸化チタン分散液を調製した。

【0 1 4 6】

分散剤

【化 1 3】



【0 1 4 7】

(中屈折率層用塗布液 A の調製)

上記の二酸化チタン分散液 99.1 質量部に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA) 68.0 質量部、光重合開始剤 (イルガキュア 907、日本チバガイギー (株) 製) 3.6 質量部、光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬 (株) 製) 1.2 質量部、メチルエチルケトン 279.6 質量部およびシクロヘキサノン 1049.0 質量部を添加して攪拌した。十分に攪拌ののち、孔径 $0.4\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターで濾過した。

【0 1 4 8】

(高屈折率層用塗布液 A の調製)

上記の二酸化チタン分散液 A 469.8 質量部に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製) 40.0 質量部、光重合開始剤 (イルガキュア 907、日本チバガイギー (株) 製) 3.3 質量部、光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬 (株) 製) 1.1 質量部、メチルエチルケトン 526.2 質量部、およびシクロヘキサノン 459.6 質量部を添加して攪拌した。孔径 $0.4\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターで濾過した。

【0 1 4 9】

(低屈折率層用塗布液 A の調製)

DPHA	4.0 質量部
中空シリカ (18.2%)	40.0 質量部
イルガキュア 907	0.2 質量部
ゾル液 a	6.2 質量部
MEK	299.6 質量部

【0 1 5 0】

(低屈折率層用塗布液 B の調製)

D P H A	3. 3 質量部
中空シリカ (1 8. 2 %)	4 0. 0 質量部
R M S - 0 3 3	0. 7 質量部
イルガキュア 9 0 7	0. 2 質量部
ゾル液 a	6. 2 質量部
M E K	2 9 9. 6 質量部

【0 1 5 1】

(低屈折率層用塗布液 C の調製)

J T A - 1 1 3 (6 %)	1 3. 0 質量部
M E K - S T - L	1. 3 質量部
ゾル液 a	0. 6 質量部
M E K	5. 0 質量部
シクロヘキサノン	0. 6 質量部

【0 1 5 2】

(低屈折率層用塗布液 D の調製)

J N - 7 2 2 8 A (6 %)	1 3. 0 質量部
M E K - S T - L	1. 3 質量部
ゾル液 a	0. 6 質量部
M E K	5. 0 質量部
シクロヘキサノン	0. 6 質量部

【0 1 5 3】

(低屈折率層用塗布液 E の調製)

J N - 7 2 2 8 A (6 %)	1 0 0. 0 質量部
M E K - S T	4. 3 質量部
M E K - S T - L	5. 1 質量部
ゾル液 a	2. 2 質量部
M E K	1 5. 0 質量部
シクロヘキサノン	3. 6 質量部

【0 1 5 4】

(低屈折率層用塗布液 F の調製)

例示化合物; P - 1	1 4. 0 質量部
X - 2 2 - 1 6 4 C	0. 4 2 質量部
イルガキュア 9 0 7	0. 7 質量部
M I B K	8 4. 7 質量部

【0 1 5 5】

(低屈折率層用塗布液 G の調製)

テトラメトキシシラン 3 0 質量部とメタノール 2 4 0 質量部を 4 つ口反応フラスコに入れ、液温を 3 0 ℃ に保ちながら攪拌し、次いで、これに水 6 質量部に硝酸 2 質量部を加えた水溶液を加えて 3 0 ℃ で 5 時間攪拌し、シロキサンオリゴマーのアルコール溶液 (溶液 A) を得た。シロキサンオリゴマーの G P C によるエチレングリコール/ポリエチレンオキサイド換算の相対分子量は 9 5 0 であった。

【0 1 5 6】

別途、4 つ口反応フラスコにメタノールを 3 0 0 質量部入れた後、シュウ酸 3 0 質量部を攪拌しながら混合した。この溶液を加熱し還流させながらテトラメトキシシラン 3 0 質量部及びトリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン 8 質量部を滴下し 5 時間還流下で加熱した後、冷却し、フルオロアルキル構造及びポリシロキサン構造を有するフッ素化合物の溶液 (溶液 B) を得た。

【0 1 5 7】

溶液 A 3 0 質量部及び溶液 B 1 0 0 質量部を攪拌混合して、混合塗工液中の固形分濃度が 1 質量% となるように酢酸ブチルにて希釈を行い低屈折率層用塗布液 G を得た。

【0158】

(低屈折率層用塗布液Hの調製)

溶液Aおよび溶液Bの調製は低屈折率層用塗布液Gと同様に行い、溶液A 30質量部及び溶液B 100質量部に更に水素末端ポリジメチルシロキサンDMS-H21 (Gelest製)を1質量部、後述の中空シリカ粒子(18.2%)を80質量部加えて攪拌混合して、混合塗工液中の固形分濃度が1質量%となるように酢酸ブチルにて希釈を行い低屈折率層用塗布液Hを得た。

【0159】

上記溶液を攪拌後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0160】

それぞれ使用した化合物(文中で詳細な説明を省略したものについて)を以下に示す。

PETA:ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物(日本化薬(株)製)

イルガキュア184:重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)

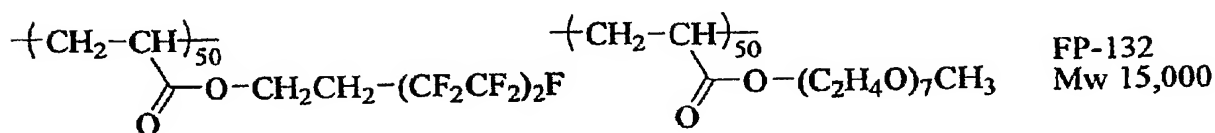
SX-350:平均粒径3.5μm架橋ポリスチレン粒子(屈折率1.60、綜研化学(株)製、30%トルエン分散液。ポリトロン分散機にて10000rpmで20分間分散後使用)

架橋アクリルースチレン粒子:平均粒径3.5μm(屈折率1.55、綜研化学(株)製、30%トルエン分散液)

FP-132:フッ素系表面改質剤

【0161】

【化14】



【0162】

KBM-5103:シランカップリング剤(信越化学工業(株)製)。

JN-7228A:熱架橋性含フッ素ポリマー(屈折率1.42、固形分濃度6%、JSR(株)製)「オプスターJN-7228A:商品名」

JTA-113:熱架橋性含フッ素ポリマー(屈折率1.44、固形分濃度6%、JSR(株)製)「オプスターJTA-113:商品名」

P-1:パーフルオロオレフィン共重合体(1)

DPHA:ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(日本化薬(株)製)

MEK-ST-L:シリカゾル(シリカ、MEK-STの粒子サイズ違い、平均粒径45nm、固形分濃度30%、日産化学(株)製)

中空シリカ:KBM-5103表面修飾中空シリカゾル(表面修飾率対シリカ30質量%、屈折率1.31、平均粒径60nm、固形分濃度18.2%)

KF96-1000CS:ストレートシリコン(信越化学工業(株)製)

X22-164C:反応性シリコン(信越化学工業(株)製)

RMS-033:反応性シリコン(Gelest(株)製)

R-2020:フルオロアルキルアクリレートモノマー(ダイキン(株)製)

R-3833:フルオロアルキルアクリレートモノマー(ダイキン(株)製)

FMS-121:フルオロアルキルシリコン(Gelest(株)製)

イルガキュア907:光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)

【0163】

【実施例1】

(1-1) ハードコート層Aおよびハードコート層Cの塗設

支持体としてトリアセチルセルロースフィルム (TD80U、富士写真フィルム (株) 製) をロール形態で巻き出して直接、上記のハードコート層用塗布液を線数180本/インチ、深度40 μ mのグラビアパターンを有する直径50mmのマикроグラビアロールとドクターブレードを用いて、搬送速度30m/分の条件で塗布し、60℃で150秒乾燥の後、さらに窒素パージ下で160W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度400mW/cm²、ハードコート層Aは照射量250mJ/cm²、ハードコート層Cは照射量300mJ/cm²の紫外線照射して塗布層を硬化させ、ハードコート層を形成し、巻き取った。硬化後、ハードコート層Aは厚さが6 μ mとなるようにハードコート層Cは厚さが8 μ mとなるようにグラビアロール回転数を調整した。

【0164】

(1-2) ハードコート層Bの塗設

支持体としてトリアセチルセルロースフィルム (TD80U、富士写真フィルム (株) 製) をロール形態で巻き出して直接、上記のハードコート層用塗布液を線数135本/インチ、深度60 μ mのグラビアパターンを有する直径50mmのマикроグラビアロールとドクターブレードを用いて、搬送速度10m/分の条件で塗布し、60℃で150秒乾燥の後、さらに窒素パージ下で160W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度400mW/cm²、照射量250mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、ハードコート層を形成し、巻き取った。硬化後、ハードコート層の厚さが3.6 μ mとなるようにグラビアロール回転数を調整した。

【0165】

(2) 中屈折率層Aの塗設

ハードコート層まで塗設したトリアセチルセルロースフィルム (TD-80UF、富士写真フィルム (株) 製) を再び巻きだして、中屈折率層用塗布液を線数180本/インチ、深度40 μ mのグラビアパターンを有する直径50mmのマикроグラビアロールとドクターブレードを用いて塗布した。乾燥条件は90℃、30秒とし、紫外線硬化条件は酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら180W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度400mW/cm²、照射量400mJ/cm²の照射量とした。塗布後の厚さ67nmになるようにグラビアロールの回転数を調節しながら中屈折率層を形成し、巻き取った。硬化後の中屈折率層は屈折率1.630であった。

【0166】

(3) 高屈折率層Aの塗設

中屈折率層まで塗設したトリアセチルセルロースフィルム (TD-80UF、富士写真フィルム (株) 製) を再び巻きだして、高屈折率層用塗布液を線数180本/インチ、深度40 μ mのグラビアパターンを有する直径50mmのマикроグラビアロールとドクターブレードを用いて塗布した。乾燥条件は90℃、30秒とし、紫外線硬化条件は酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度600mW/cm²、照射量400mJ/cm²の照射量とした。塗布後の厚さ107nmになるようにグラビアロールの回転数を調節しながら高屈折率層を形成し、巻き取った。硬化後の高屈折率層は屈折率1.905であった。

【0167】

(4-1) 低屈折率層の塗設「塗布硬化方式A」

ハードコート層もしくは高屈折率層まで塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、上記低屈折率層用塗布液を線数180本/インチ、深度40 μ mのグラビアパターンを有する直径50mmのマикроグラビアロールとドクターブレードを用いて、搬送速度15m/分の条件で塗布し、120℃で150秒で前乾燥の後、更に140℃で8分、後乾燥させてから窒素パージ下で240W/cmの空冷メタルハライドランプ (



アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 400 mW/cm^2 、照射量 900 mJ/cm^2 の紫外線を照射し、厚さ 100 nm になるようにグラビアロールの回転数を調節しながら低屈折率層を形成し、巻き取った。

【0168】

（4-2）低屈折率層の塗設「塗布硬化方式B」

後乾燥を省いた以外は「塗布硬化方式A」と同様にした。

【0169】

（4-3）低屈折率層の塗設「塗布硬化方式C」

上記で調製した低屈折率層用塗布液をワイヤーバーを用いて硬化後の厚みが約 100 nm となるように塗工し、 90°C で1時間加熱硬化して反射防止層を形成した。

【0170】

（4-4）低屈折率層の塗設「塗布硬化方式D」

ハードコート層まで塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、上記低屈折率層用塗布液をダイコート法により塗布した。 120°C で150秒乾燥の後、更に 140°C で8分乾燥させてから窒素パージ下で 240 W/cm の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 400 mW/cm^2 、照射量 900 mJ/cm^2 の紫外線を照射し、厚さ 100 nm の低屈折率層を形成し、巻き取った。

【0171】

（反射防止フィルム試料の作成）

表1～表3に示すように上記方法により反射防止フィルム試料を作成した。

【0172】

【表 1】

表1 試験料 No.	低屈折率層				ハード コート層	備考
	塗布液	元の塗布液からの変更点	中空シリカ粒子	表面自由エネルギー低下化合物/ハインダー		
001	C	なし	なし	あり	A	比較例
002	A	なし	あり	なし	B	比較例
003	B	なし	あり	あり	B	本発明
004	B	RMS-033をX22-164Cに等質量置換	あり	あり	B	本発明
005	B	RMS-033をKF96-1000CSに等質量置換	あり	あり	B	本発明
006	B	RMS-033をFMS121に等質量置換	あり	あり	B	本発明
007	B	RMS-033=0.35質量部、DPHA=3.65質量部	あり	あり	B	本発明
008	A	R-2020=1.0質量部追加、DPHA=3.0質量部	あり	あり	B	本発明
009	A	R-3833=1.6質量部追加、DPHA=2.4質量部	あり	あり	B	本発明
010	B	PHA=5.8質量部、ゾル液a除去、MEK=295.9質量部	あり	あり	B	本発明
011	B	R-2020=0.83質量部追加、DPHA=2.47質量部	あり	あり	D	本発明
012	B	なし	あり	あり	A	比較例
013	D	なし	なし	あり	A	比較例



【表 2】

試料 No.	低屈折率層				ハード コート層	備考
	塗布液	元の塗布液からの変更点	中空シリカ粒子	表面エネルギー低下化合物/バインダー		
101	G	なし	なし	なし	A	比較例
102	H	なし	あり	あり	A	本発明
103	A	DPHA=0質量部、JTA113(6%)=66.7質量部、 MEK=236.9質量部	あり	あり	A	本発明
104	A	DPHA=0質量部、例示化合物;P-1=4.0質量部	あり	あり	A	本発明
105	A	DPHA=0.8質量部、例示化合物;P-1=3.2質量部	あり	あり	A	本発明
106	B	DPHA=0.7質量部、例示化合物;P-1=2.6質量部	あり	あり	A	本発明
107	B	DPHA=0.7質量部、例示化合物;P-20=2.6質量部	あり	あり	A	本発明
108	B	DPHA=0.7質量部、例示化合物;P-3=2.6質量部	あり	あり	A	本発明
109	B	DPHA=0.7質量部、例示化合物;P-1=2.6質量部	あり	あり	A	本発明

【0174】

【表3】

試料 No.	塗布液	低屈折率層				高屈折 率層	中屈折 率層	ハード コート層	備考
		中空シリカ粒子	表面自由エネルギー	低下化合物／バインダー	塗布硬化方式				
201	E	なし	あり	あり	A	なし	なし	B	比較例
202	B	あり	あり	あり	B	なし	なし	B	本発明
203	試料011調製液に同じ	あり	あり	あり	B	なし	なし	B	本発明
204	試料106調製液に同じ	あり	あり	あり	B	なし	なし	B	本発明
205	F	なし	あり	あり	B	A	A	C	比較例
206	B	あり	あり	あり	B	A	A	C	本発明
207	試料011調製液に同じ	あり	あり	あり	B	A	A	C	本発明
208	試料106調製液に同じ	あり	あり	あり	B	A	A	C	本発明

表3

【0175】

(反射防止フィルムの鹼化処理)

製膜後、試料 101、102 を除く前記試料について以下の処理を行った。

1. 5mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を調製し、55℃に保温した。0.01mol/l の希硫酸水溶液を調製し、35℃に保温した。作製した反射防止フィルムを上記の水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した後、水に浸漬し水酸化ナトリウム水溶液を十分に洗い流した。次いで、上記の希硫酸水溶液に1分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。最後に試料を120℃で十分に乾燥させた。

【0176】

(反射防止フィルムの評価)

前記の鹼化処理後に得られたフィルム試料について、以下の項目の評価を行った。ただし試料 101、102 については鹼化処理を行わないフィルム試料について、同様に以下の項目の評価を行った。

(1) 平均反射率

分光光度計(日本分光(株)製)を用いて、380~780nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。結果には450~650nmの平均反射率を用いた。

(2) スチールウール耐傷性評価

ラビングテスターを用いて、以下の条件でこすりテストをおこなった。

評価環境条件: 25℃、60%RH

こすり材: 試料と接触するテスターのこすり先端部(1cm×1cm)にスチールウール(日本スチールウール(株)製、グレードNo.0000)を巻いて、動かないようバンド固定した。

移動距離(片道): 13cm、こすり速度: 13cm/秒、荷重: 500g/cm²、先端部接触面積: 1cm×1cm、こすり回数: 10往復。

こすり終えた試料の裏側に油性黒インキを塗り、反射光で目視観察して、こすり部分の傷を、以下の基準で評価した。

◎: 非常に注意深く見ても、全く傷が見えない。

○: 非常に注意深く見ると僅かに弱い傷が見える。

○△: 弱い傷が見える。

△: 中程度の傷が見える。

△×~×: 一目見ただけで分かる傷がある。

【0177】

(3) 密着性評価

反射防止フィルムの低屈折率層を有する側の表面にカッターナイフで碁盤目状に縦11本、横11本の切り込みを入れて合計100個の正方形の升目を刻み、日東電工(株)製のポリエステル粘着テープ(No. 31B)を圧着して密着試験を同じ場所で繰り返し3回行った。剥がれの有無を目視で観察し、下記の4段階評価を行った。

◎: 100個の升目の中に剥がれが全く認められなかったもの

○: 100個の升目の中に剥がれが認められたものが2升以内のもの

△: 100個の升目の中に剥がれが認められたものが3~10升のもの

×: 100個の升目の中に剥がれが認められたものが10升を超えたもの

【0178】

(4) 消しゴム擦り耐性

反射防止フィルムをガラス面上に粘着剤で固定し、直径8mm、厚さ4mmにくりぬいた消しゴム、MONO(商品名、トンボ製)を擦り試験機のヘッドとして反射防止フィルムの表面に500g/cm²の荷重で垂直に上方から押し付けた後、25℃60RH%の条件下においてストローク長3.5cm、擦り速度1.8cm/sにて200往復擦った後、付着した消しゴムを除去後、試料の擦り部を目視で確認し、表面の傷つき度合いを上記テストを3回繰り返し、平均して4段階で評価した。

○: ほとんどキズが認められない。

△: 僅かにキズが認められる。

×：はっきりとキズが認められる。

××：キズが擦りあと全面に認められる。

【0179】

(5)マジック拭き取り性

反射防止フィルムをガラス面上に粘着剤で固定し、25℃60RH%の条件下で黒マジック「マッキー極細（商品名：ZEBRA製）」のペン先（細）にて直径5mmの円形を3周書き込み、5秒後に10枚重ねに折り束ねたペンコット（商品名、旭化成（株））でペンコットの束がへこむ程度の荷重で20往復拭き取る。マジック後が拭き取りで消えなくなるまで前記の書き込みと拭き取りを前記条件で繰り返し、拭き取りできた回数を求めた。上記テストを4回繰り返し、平均して下記4段階で評価した。

○：10回以上拭き取り可能。

△：数回～10回未満拭き取れる。

×：1回だけ拭き取れる。

××：1回も拭き取れない

【0180】

(6)シリコン（Si原子）、フルオロアルキル（F原子）の表面偏析度評価

島津製作所（株）製ESCA-3400で各々の反射防止フィルムについて測定（真空度 1×10^{-5} Pa、X線源；ターゲットMg、電圧12 kV、電流20 mA）された最表面のSi 2p、F 1s、C 1sの光電子スペクトルの強度比Si 2p/C 1s（=Si（a））、F 1s/C 1s（=F（a））とESCA-3400に付属のイオンエッチング装置（イオンガン、電圧2 kV、電流20 mA）で低屈折率層をその層厚が1/5（±5%）になるまで削った表面から80%下層において測定した光電子スペクトルの強度比Si 2p/C 1s（=Si（b））、F 1s/C 1s（=F（b））から、エッチング前後でのそれぞれの強度比の変化、Si（a）/Si（b）、F（a）/F（b）、を求め、それぞれのSi 2p/C 1s比、F 1s/C 1s比のエッチング前後における変化（低屈折率層最上部における光電子スペクトルの強度比/低屈折率層の表面から深さ80%下層付近における光電子スペクトルの強度比の変化）を以下3段階で評価した。上記測定を同一膜面上で互いに少なくとも2 cm以上離れた場所3箇所で行った。

◎：エッチング後の強度比が5倍以上が1箇所以上。

○：エッチング後の強度比が5倍未満、3倍以上が1箇所以上。

△：エッチング後の強度比が3倍未満、1.5倍以上が1箇所以上。

－：エッチング後の強度比が1.5倍未満もしくは

なお、F 1s、C 1sはそれぞれの光電子スペクトルのピーク位置で強度を求め、Si 2pは結合エネルギーが105 eV付近のシリコン（ポリジメチルシロキサンのSi原子）由来のピーク位置における強度を上記の強度比算出に用い、無機シリカ粒子由来のSi原子と区別した。種々のエッチング条件で低屈折率層表面を徐々に削り進む予備実験を実施しておき、下層のハードコート層または高屈折率層に達するまでに要するエッチング条件から表面から深さ80%となる条件を求めてから測定した。

【0181】

【表 4】

試料 No.	平均鏡面 反射率(%)	平均積分 反射率(%)	表面自由エネルギー: γ^s (mN/m)	消しゴム 擦り耐性	マジック 拭き取り性	SW 擦り	クロス 密着	上部/下部ESCA強度比		備考
								Si/C	F/C	
001	2.0	2.9	22	△	△	△	○	○	○	比較例
002	1.6	2.6	44	○	×	○	×	—	—	比較例
003	1.6	2.6	21	○	◎	◎	◎	◎	—	本発明
004	1.6	2.6	22	○	○	◎	◎	◎	—	本発明
005	1.6	2.6	23	○	△	○	◎	◎	—	本発明
006	1.6	2.6	23	○	○	○	○	◎	◎	本発明
007	1.6	2.6	23	○	○	◎	◎	◎	○	本発明
008	1.4	2.4	27	○	△	○	○	—	◎	本発明
009	1.4	2.4	30	○	△	○	○	—	◎	本発明
010	1.7	2.7	22	△	○	△	△	◎	—	本発明
011	1.4	2.4	19	○	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
012	1.6	2.6	21	○	○	◎	◎	◎	—	本発明
013	1.8	2.8	21	××	◎	△	○	○	○	比較例

【0182】

【表5】

試料 No.	平均鏡面 反射率(%)	平均積分 反射率(%)	表面自由エネルギー: γ^s (mN/m)	消しゴム 擦り耐性	マジック 拭き取り性	SW 擦り	クロスカ ット 密着	上部/下部ESCA強度比		備考
								Si/C	F/C	
101	1.7	2.7	43	x	x	x	○	○	—	比較例
102	1.5	2.5	25	△	○	△	◎	◎	—	本発明
103	1.3	2.3	22	△	◎	△	○	○	○	本発明
104	1.4	2.4	25	△	△	○	○	—	○	本発明
105	1.5	2.5	30	○	△	○	○	—	○	本発明
106	1.5	2.5	22	△	◎	◎	◎	◎	○	本発明
107	1.5	2.5	23	△	○	○	◎	◎	○	本発明
108	1.5	2.5	22	△	○	○	◎	◎	○	本発明
109	1.5	2.5	22	○	○	◎	◎	◎	○	本発明

【0183】

【表 6】

試料 No.	平均鏡面 反射率(%)	平均積分 反射率(%)	表面自由エネルギー γ_s^v (mN/m)	消しゴム 擦り耐性	マジック 拭き取り性	SW 擦り	クロスカット 密着	上部/下部ESCA強度比		備考
								Si/C	F/C	
201	1.4	1.9	21	××	○	×	○	○	○	比較例
202	1.3	1.8	21	○	○	○	◎	◎	—	本発明
203	1.3	1.8	19	○	○	○	◎	◎	◎	本発明
204	1.4	2.4	22	△	△	○	◎	◎	○	本発明
205	0.5	0.5	23	××	×	△	×	○	○	比較例
206	0.4	0.4	21	○	○	○	◎	◎	—	本発明
207	0.4	0.4	20	○	○	○	◎	◎	◎	本発明
208	0.4	0.4	22	△	△	○	◎	◎	○	本発明

【0184】

表4から表6に示される結果より、以下のことが明らかである。

本発明の反射防止フィルムは、反射率、耐擦傷性、マジック拭き取り性、密着性をバランスよく満たし、反射防止フィルムとしてはトータルで性能が向上している。本発明の試料は比較試料001にたいしていずれも低反射化を達成でき、試料002に対してシリコンやフルオロアルキル化合物を添加した試料003、008、011などはマジック拭

き取り性が向上する。更にシリコンとフッ素を併用する試料103、106などは一段高いマジック拭き取り性を発現した。

【0185】

[実施例2]

次に、実施例1の本発明試料フィルムを偏光板と貼り合わせて反射防止付き偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、外光の映り込みが少なく、反射像が目立たず優れた視認性を有していた。また実使用形態において問題となる防汚性、ゴミ付性、膜強度はすべて満たされていた。

【0186】

[実施例3]

1. 5mol/l、55℃のNaOH水溶液中に2分間浸漬したあと中和、水洗した、80 μ mの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)と、実施例1の本発明試料塗設置したトリアセチルセルロースフィルムに、ポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させ、延伸して作製した偏光膜の両面を接着、保護して偏光板を作製した。このようにして作製した偏光板を、反射防止膜側が最表面となるように透過型TN液晶表示装置搭載のノートパソコンの液晶表示装置(偏光選択層を有する偏光分離フィルムである住友3M(株)製のD-BEFをバックライトと液晶セルとの間に有する)の視認側の偏光板と貼り代えたところ、背景の映り込みが極めて少なく、表示品位の非常に高い表示装置が得られた。

【0187】

[実施例4]

実施例1の本発明試料を貼りつけた透過型TN液晶セルの視認側の偏光板の液晶セル側の保護フィルム、およびバックライト側の偏光板の液晶セル側の保護フィルムとして、ディスクティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスクティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化している光学補償層を有する視野角拡大フィルム(ワイドビューフィルムSA-12B、富士写真フィルム(株)製)を用いたところ、明室でのコントラストに優れ、且つ上下左右の視野角が非常に広く、極めて視認性に優れ、表示品位の高い液晶表示装置が得られた。

【0188】

[実施例5]

実施例1の本発明試料を、有機EL表示装置の表面のガラス板に粘着剤を介して貼り合わせたところ、ガラス表面での反射が抑えられ視認性が高く、指紋やホコリに対する汚染に対しても十分に耐え得る表示装置が得られた。

【0189】

[実施例6]

実施例1の本発明試料を用いて、片面反射防止フィルム付き偏光板を作製し、偏光板の反射防止膜を有している側の反対面に $\lambda/4$ 板を張り合わせ、反射防止膜側が最表面となるように、有機EL表示装置の表面のガラス板に貼り付けたところ、表面反射および、表面ガラスの内部からの反射がカットされ、極めて視認性の高い表示が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0190】

【図1】本発明の反射防止フィルムの一例を模式的に示す概略断面図である。

【符号の説明】

【0191】

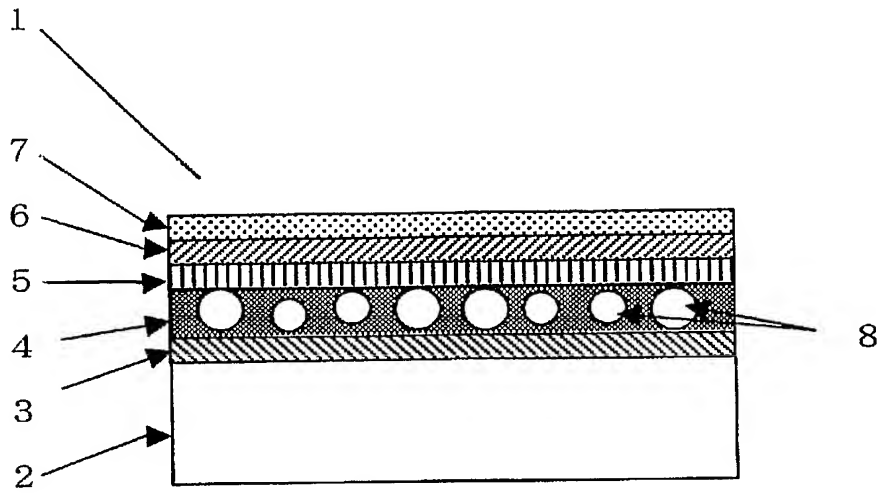
- 1 反射防止フィルム
- 2 透明支持体
- 3 導電性層
- 4 ハードコート層
- 5 中屈折率層




- 6 高屈折率層
- 7 低屈折率層
- 8 マット粒子

【書類名】 図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡便かつ安価に製造可能であり、しかも十分な反射防止性能と耐傷性、さらには防汚性を有する反射防止フィルム、このような優れた性能の反射防止フィルムを用いた偏光板及び液晶表示装置を提供する。

【解決手段】 透明支持体から最も遠くに位置する低屈折率層に、中空シリカ粒子と表面自由エネルギーを低下させる化合物を含む反射防止フィルム、このフィルムを備えた偏光板および液晶表示装置。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 3 4 1 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社